

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年1月28日(28.01.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/014793 A1

(51) 国際特許分類:

B29B 11/12 (2006.01) **C08L 33/08** (2006.01)
C08F 6/22 (2006.01) **B29C 43/36** (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/022316

(22) 国際出願日: 2020年6月5日(05.06.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-134160 2019年7月19日(19.07.2019) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: 増田 浩文 (**MASUDA, Hirofumi**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
川中 孝文(**KAWANAKA, Takafumi**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(74) 代理人: 有我 栄一郎, 外 (**ARIGA, Eiichiro et al.**); 〒1600004 東京都新宿区四谷四丁目16番3号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) **Title:** ACRYLIC RUBBER BALE WITH SUPERIOR STRENGTH CHARACTERISTICS AND WORKABILITY

(54) 発明の名称: 強度特性と加工性に優れるアクリルゴムベール

(57) **Abstract:** Provided are an acrylic rubber bale with superior strength characteristics and workability, a manufacturing method therefor, a rubber mixture that is obtained by including the acrylic rubber bale, a manufacturing method therefor, and a rubber crosslinked product thereof. This acrylic rubber bale comprises an acrylic rubber in which a (meth)acrylic acid ester is the primary component, the weight average molecular mass (M_w) is 1,000,000-5,000,000, and the ratio (M_z/M_w) of the z-average molecular mass (M_z) to the weight average molecular mass (M_w) is 1.3 or more. In this acrylic rubber bale, the methyl ethyl ketone-insoluble gel content is 50wt% or less.

(57) 要約: 強度特性と加工性に優れるアクリルゴムベール、その製造方法、アクリルゴムベールを含んでなるゴム混合物、その製造方法、及びそのゴム架橋物を提供する。本発明に係るアクリルゴムベールは、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする重量平均分子量(M_w)が1,000,000~5,000,000でz平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)との比(M_z/M_w)が1.3以上であるアクリルゴムからなり、メチルエチルケトン不溶解なゲル量が50重量%以下である。



WO 2021/014793 A1

明 細 書

発明の名称：強度特性と加工性に優れるアクリルゴムベール

技術分野

[0001] 本発明は、アクリルゴムベール及びその製造方法、ゴム混合物及びその製造方法、及びゴム架橋物に関し、さらに詳しくは、強度特性と加工性に優れるアクリルゴムベール、その製造方法、該アクリルゴムベールを混合してなるゴム混合物及びその製造方法、及びそれを架橋してなるゴム架橋物に関する。

背景技術

[0002] アクリルゴムは、アクリル酸エステルを主成分とする重合体であり、一般に耐熱性、耐油性及び耐オゾン性に優れたゴムとして知られ、自動車関連の分野などで広く用いられている。

[0003] このようなアクリルゴムは、通常、アクリルゴムを構成する単量体成分を乳化重合し、得られた乳化重合液と凝固剤を接触させ、得られる含水クラムを乾燥した後にベール化され製品化される。

[0004] 例えば、特許文献1（特開2006-328239号公報）には、重合体ラテックスを凝固液と接触させることによりクラム状ゴム重合体を含むクラムスラリーを得る工程と、攪拌動力が1 kW/m³以上である攪拌・破碎機能付きミキサーでクラムスラリーに含まれているクラム状ゴム重合体の破碎を行う工程と、クラム状ゴム重合体が破碎されたクラムスラリーから水分を取り除きクラム状ゴム重合体を得る脱水工程と、水分の取り除かれたクラム状ゴム重合体を加熱乾燥する工程とを備えてなるゴム重合体の製造方法が開示され、乾燥されたクラムは、フレーク状でベラーに導入されて圧縮されベール化されることが記載されている。また、攪拌・破碎機能付きミキサーでの破碎は、クラムの最大幅が3～20 mm程度に調整することが好ましいと記載されているここで使用されるゴム重合体としては、乳化重合により得られた不飽和ニトリル共役ジエン共重合体ラテックスが具体的に示され、

また、エチルアクリレート／*n*-ブチルアクリレート共重合体、エチルアクリレート／*n*-ブチルアクリレート／2-メトキシエチルアクリレート共重合体などのアクリレートのみで構成される共重合体などに適用できることが示されている。しかしながら、アクリレートのみで構成されたアクリルゴムでは強度特性、耐熱性、耐圧縮永久歪み特性などの架橋ゴム特性に劣る問題があった。

[0005] 強度特性や耐熱性に優れる反応性基を有するアクリルゴムとしては、例えば、特許文献2（国際公開第2018/116828号パンフレット）には、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル及びフマル酸モノ*n*-ブチルからなる単量体成分を、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウムとモノステアリン酸ポリエチレングリコールと水とでエマルジョン化し重合開始剤存在下で重合転化率95%に達するまで乳化重合したアクリルゴムラテックスを、硫酸マグネシウムと高分子凝集剤であるジメチルアミン-アンモニア-エピクロロヒドリン重縮合物との水溶液中に添加した後に85℃で攪拌してクラムスラリーを生成させ、次に該クラムスラリーを1回水洗後に100メッシュの金網に全量通させ固形分のみを捕捉しクラム状のアクリルゴムを回収する方法が開示されている。この方法によれば、得られた含水状態のクラムは、遠心分離などで脱水し、バンドドライヤーなどにより50～120℃で乾燥し、ベラーに導入されて圧縮されベール化されることが記載されている。しかしながら、かかる方法では、凝固反応で半凝固状態の含水クラムが多数発生し、凝固槽に多量に付着する問題や、洗浄による凝固剤や乳化剤の除去が十分にできないなどの問題があり、また、耐水性やバンバリーなどでの加工性に劣る問題があった。

[0006] アクリルゴムのゲル量に関しては、例えば、特許文献3（特許第3599962号公報）には、アルキルアクリレート又はアルコキシアリルアクリレート95～99.9重量%と反応性の異なるラジカル反応性不飽和基を2個以上有する重合性単量体0.1～5重量%をラジカル重合開始剤の存在下に共重合して得られたアセトン不溶解分であるゲル分率が5重量%以下であ

るアクリルゴム、補強性充填剤及び有機過氧化物系加硫剤からなる押出速度、ダイスウエル、表面肌などの押出加工性に優れたアクリルゴム組成物が開示されている。ここで使用されるゲル分率が非常に小さいアクリルゴムは、重合液が通常の酸性領域（重合前 pH 4、重合後 pH 3.4）で得られるゲル分率が高い（60%）アクリルゴムに対し、重合液を炭酸水素ナトリウムなどで pH 6～8 に調整することにより得られている。具体的には、水、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウムとポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、炭酸ナトリウム及びホウ酸を仕込んで 75℃ に調整した後、t-ブチルヒドロパーオキサイド、ロンガリット、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、硫酸第一鉄を添加して（この時の pH は 7.1）、次にエチルアクリレートとアリルメタクリレートの単量体成分を滴下して乳化重合を行い、得られたエマルジョン（pH 7）を硫酸ナトリウム水溶液を用いて塩析し、水洗・乾燥してアクリルゴムを得ている。しかしながら、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とするアクリルゴムは、中性からアルカリ領域で分解し、加工性が改善されても保存安定性や強度特性に劣る問題があった。

[0007] また、特許文献 4（国際公開第 2018/143101 号パンフレット）には、（メタ）アクリル酸エステルとイオン架橋性単量体とを乳化重合し、100℃ における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）が 3,500 Pa·s 以下で、60℃ における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）と 100℃ における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）との比（ $[\eta]$ 100℃ / $[\eta]$ 60℃）が 0.8 以下であるアクリルゴムを用いて、補強剤と架橋剤を含むゴム組成物の押出成形性、特に吐出量、吐出長さ及び表面肌性を高める技術が開示されている。同技術で使用するアクリルゴムの THF（テトラヒドロフラン）不溶解分であるゲル量が、80 重量%以下、好ましくは 5～80 重量%であり、70%以下の範囲でできるだけ多く存在するのが好ましく、ゲル量が 5%未満になると押出性が悪化すると記載されている。また、使用されるアクリルゴムの重量平均分子量（ M_w ）は、200,000～1,000,000 であり、重量平均分子量（ M_w ）が 1,000,000 を超えるとアクリルゴム

の粘弾性が高くなりすぎて好ましくないことが記載されており、分子量が大きく高強度でしかもバンバリーなどの加工性を改良する手法については記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-328239号公報

特許文献2：国際公開第2018/116828号パンフレット

特許文献3：特許第3599962号公報

特許文献4：国際公開第2018/143101号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、かかる実状に鑑みてなされたものであり、強度特性とバンバリー等混練時の加工性に優れるアクリルゴムベール、その製造方法、アクリルゴムベールを含んでなるゴム混合物、その製造方法、及びそのゴム架橋物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意研究した結果、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とし、分子量と高分子量領域の分子量分布が特定で且つメチルエチルケトン不溶解のゲル量が特定であるアクリルゴムベールが高強度でしかもバンバリーなどの加工性に優れることを見出した。本発明者らは、また、アクリルゴムベールの特定温度における複素粘性率、比重、pH及び含水量を特定にすることで更に強度特性と加工性が高度にバランスされることを見出した。

[0011] 本発明者らは、また、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とする単量体成分を特定以上の重合転化率まで乳化重合すること、及び凝固工程で生成した含水クラムを洗浄後にスクリー型押出機で特定含水量まで乾燥しベール化することで製造されるアクリルゴムベールが強度特性を損なわずに加工性

を高度に改善されることを見出した。

[0012] 本発明者らは、また、アクリルゴムのメチルエチルケトン不溶解分のゲル量は、製造工程でコントロールするのが非常に困難で製造されるアクリルゴムベールのメチルエチルケトン不溶解分のゲル量を大きく変化しバンバリー混練などの最適混練時間を変化させてしまうためにゴム混合物やゴム架橋物の物性を損ねていることがわかった。本発明においては、特に、強度特性を上げるために特定以上の重合転化率まで乳化重合するとアクリルゴム中のメチルエチルケトン不溶解分のゲル量が急増し加工性を悪化させるが、スクリー型押出機を用いて特定含水量まで乾燥し実施的に水分を含まない状態で溶融混練することで急増したゲル量が消失し、製造されるアクリルゴムベールの加工性が高度に改善され且つバラツキを少なくし安定化することを見出した。

[0013] 本発明者らは、また、アクリルゴム中のゲルは、使用する溶媒により全く違った挙動を示し、例えば、テトラヒドロフラン不溶解分のゲル量とメチルエチルケトン不溶解分のゲル量は相関せず、また、アクリルゴムに与える特性も異なっていることを見出した。

[0014] 本発明者らは、また、含水クラムから水分を絞り出す脱水工程を設けることでアクリルゴムベール中の灰分量を低減させるとともに、耐水性を改善し且つ保存安定性を向上させて加工性バラツキを低減していることを見出した。

[0015] 本発明者らは、また、スクリー型押出機内で比熱の大きいアクリルゴスを特定含水量まで乾燥させるのは困難であるが、投入する含水クラム温度、脱水後の含水量、乾燥バレル部の温度と減圧度及び押出量と回転数の比を特定することで安定的に強度特性と加工性に優れるアクリルゴムベールを製造できることを見出した。特に、スクリー型押出機の押出量と回転数との比は大きめで、これらの条件にすることで強度特性と加工性に優れたアクリルゴムベールを生産性よく製造できることを見出した。

[0016] 本発明者らは、また、スクリー型押出機のダイ部の樹脂圧を特定し、押

し出す乾燥ゴムをシート状にして積層しベール化することにより空気を殆ど含まない比重の大きなアクリルゴムベールが製造でき、保存安定性に優れるとともに加工性バラツキも改善していることを見出した。

[0017] 本発明者らは、これらの知見に基づいて本発明を完成させるに至ったものである。

[0018] かくして本発明によれば、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする重量平均分子量（ M_w ）が1,000,000～5,000,000で z 平均分子量（ M_z ）と重量平均分子量（ M_w ）との比（ M_z/M_w ）が1.3以上であるアクリルゴムからなり、メチルエチルケトン不溶解なゲル量が50重量%以下のアクリルゴムベールが提供される。

[0019] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、メチルエチルケトン不溶解分のゲル量が、20重量%以下であることが好ましい。

[0020] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムベールのメチルエチルケトン不溶解分のゲル量を任意に20点測定したときの値が、（平均値－5）～（平均値＋5）重量%の範囲内に測定した20点全てが入ることが好ましい。なお、（平均値－5）～（平均値＋5）重量%の範囲とは、例えば測定したゲル量の平均値が20重量%であった場合には15～25重量%の範囲を意味する。本明細書では、当該範囲を「平均値±5の範囲」のように表記する。当該範囲には下限値が含まれてもよく含まれなくてもよい。同様に、当該範囲には上限値が含まれてもよく含まれなくてもよい。

[0021] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）が、15,000 Pa·s以下であることが好ましい。

[0022] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）と60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）との比（ $[\eta]$ 100℃/ $[\eta]$ 60℃）が、0.5以上であることが好ましい。

[0023] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）と60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）との比（ $[\eta]$ 100℃/ $[\eta]$ 60℃）が、0.8以上であることがさらに好ましい。

- [0024] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、比重が、0.7～1.5の範囲であることが好ましい。
- [0025] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、比重が、0.8～1.4の範囲であることがさらに好ましい。
- [0026] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、pHが、6以下であることが好ましい。
- [0027] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、灰分量が、0.3重量%以下であることが好ましい。
- [0028] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、灰分中のナトリウム、イオウ、カルシウム、マグネシウム及びリンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の含有量が、70重量%以上であることが好ましい。
- [0029] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、含水量が、1重量%未満であることが好ましい。
- [0030] 本発明のアクリルゴムベールにおいて、アクリルゴムベールのムーニー粘度（ML 1 + 4, 100℃）が、10～150の範囲であることが好ましい。
- [0031] 本発明によれば、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする単量体成分を水と乳化剤とでエマルジョン化し重合触媒存在下に重合転化率が90重量%以上まで乳化重合した乳化重合液を得る乳化重合工程と、得られた乳化重合液と凝固液を接触させて含水クラムを生成する凝固工程と、生成した含水クラムを洗浄する洗浄工程と、洗浄した含水クラムをスクリー型押出機を用いて含水量1重量%未満まで乾燥した乾燥ゴムを押し出す乾燥工程と、押し出された乾燥ゴムをベール化するベール化工程と、を含むアクリルゴムベールの製造方法が提供される。
- [0032] 本発明によれば、さらに、アクリルゴムベールが、上述したいずれかに記載のアクリルゴムベールであるアクリルゴムベールの製造方法が提供される。
- [0033] 本発明によれば、また、含水クラムから水分を絞り出す脱水工程をさらに

設けるものであるアクリルゴムベールの製造方法が提供される。

[0034] 本発明によれば、また、含水クラムの脱水を、含水量 1 ～ 40 重量%まで行うものであるアクリルゴムベールの製造方法が提供される。

[0035] 本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、前記脱水工程及び前記乾燥工程を、脱水スリットを有する脱水バレルと減圧下の乾燥バレルと先端部にダイとを有するスクリー型押出機を用いて、前記脱水バレルで含水クラムを含水量 1 ～ 40 重量%まで脱水した後、前記乾燥バレルで含水量 1 重量%未満まで乾燥し、前記ダイから乾燥ゴムを押し出して行うものであることが好ましい。

[0036] 本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、スクリー型押出機に投入される含水クラムの温度が、40℃以上であることが好ましい。

[0037] 本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、スクリー型押出機の乾燥バレル部の温度が、100～250℃の範囲であるが好ましい。

[0038] 本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、スクリー型押出機の乾燥バレル部の減圧度が、1～50 kPa の範囲であることが好ましい。

[0039] 本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、スクリー型押出機のダイ部の樹脂圧が、0.1～10 MPa の範囲であることが好ましい。

[0040] 本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、スクリー型押出機の押出量 (Q) と回転数との比 (Q/N) が、1～20 の範囲であることが好ましい。

[0041] 本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、乾燥ゴムが、シート状であることが好ましい。

[0042] 本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、乾燥ゴムのベール化が、シート状乾燥ゴムを積層するものであることが好ましい。

[0043] 本発明によれば、前記いずれかに記載のアクリルゴムベールに、充填剤及び架橋剤を混合してなるゴム混合物が提供される。

[0044] 本発明によれば、前記いずれかに記載のアクリルゴムベールに、充填剤及び架橋剤を混合機で混合することを特徴とするゴム混合物の製造方法が提供

される。

[0045] 本発明によれば、前記いずれかに記載のアクリルゴムベールと充填剤を混合後に架橋剤を混合するゴム混合物の製造方法が提供される。

[0046] 本発明によれば、前記ゴム混合物を架橋してなるゴム架橋物が提供される。

発明の効果

[0047] 本発明によれば、強度特性と加工性に優れるアクリルゴムベール及びその製造方法、該アクリルゴムベールを混合してなるゴム混合物及びその製造方法、及びそれを架橋してなるゴム架橋物が提供される。

図面の簡単な説明

[0048] [図1]本発明の一実施形態に係るアクリルゴムベールの製造に用いられるアクリルゴム製造システムの一例を模式的に示す図である。

[図2]図1のスクリュウ型押出機の構成を示す図である。

[図3]図1の冷却装置として用いられる搬送式冷却装置の構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0049] 本発明のアクリルゴムベールは、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする重量平均分子量（ M_w ）が1,000,000～5,000,000で z 平均分子量（ M_z ）と重量平均分子量（ M_w ）との比（ M_z/M_w ）が1.3以上であるアクリルゴムからなり、メチルエチルケトン不溶解なゲル量が50重量%以下であることを特徴とする。

[0050] <単量体成分>

本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムは、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする。アクリルゴム中の（メタ）アクリル酸エステルの割合は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。なお、本発明において「（メタ）アクリル酸エステル」とは、アクリル酸及び／又はメタクリル酸のエステル類を総称する用語として使用される。

- [0051] 本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムは、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも１種の（メタ）アクリル酸エステルを含むものがアクリルゴムベールの架橋物特性を高度に改善できであることが好ましい。
- [0052] 本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムは、また、反応性基含有単量体を含むものが耐熱性、耐圧縮永久歪み特性などを高度の改善することができ好適である。
- [0053] 本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムの好ましい具体例としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも１種の（メタ）アクリル酸エステル、反応性基含有単量体、及び必要に応じて共重合可能なその他の単量体からなるものが挙げられる。
- [0054] （メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、格別な限定はないが、通常炭素数が１～１２のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、好ましくは炭素数１～８のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステル、より好ましくは炭素数２～６のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルである。
- [0055] （メタ）アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどが挙げられ、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチルが好ましく、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－ブチルがより好ましい。
- [0056] （メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、格別な限定はないが、通常２～１２のアルコキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルコキシアルキルエステル、好ましくは２～８のアルコキシアルキル基を

有する（メタ）アクリル酸アルコシアルキルエステル、より好ましくは炭素数2～6のアルコシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルコシエステルである。

[0057] （メタ）アクリル酸アルコシアルキルエステルの具体例としては、（メタ）アクリル酸メトキシメチル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸メトキシプロピル、（メタ）アクリル酸メトキシブチル、（メタ）アクリル酸エトキシメチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸プロポキシエチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエチルなどが挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチルなどが好ましく、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチルがより好ましい。

[0058] これら（メタ）アクリル酸アルキルエステル及び（メタ）アクリル酸アルコシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の（メタ）アクリル酸エステルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上が組み合わせて用いられ、アクリルゴム中の割合は、通常50～99.99重量%、好ましくは70～99.9重量%、より好ましくは80～99.5重量%、最も好ましくは87～99重量%である。単量体成分中の（メタ）アクリル酸エステル量が、過度に少ないと得られるアクリルゴムの耐候性、耐熱性、及び耐油性が低下するおそれがあり好ましくない。

[0059] 反応性基含有単量体としては、格別な限定はなく使用目的に応じて適宜選択されるが、カルボキシル基、エポキシ基及びハロゲン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する単量体が好ましく、カルボキシル基、エポキシ基及び塩素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する単量体がより好ましく、カルボキシル基、エポキシ基などのイオン架橋性基を有する単量体が特に好ましく、カルボキシル基を有する単量体が最も好ましい。

[0060] カルボキシル基を有する単量体としては、格別な限定はないが、エチレン性不飽和カルボン酸を好適に用いることができる。エチレン性不飽和カルボ

ン酸としては、例えば、エチレン性不飽和モノカルボン酸、エチレン性不飽和ジカルボン酸、エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルなどが挙げられ、これらの中でも特にエチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルがアクリルゴムをゴム架橋物とした場合の耐圧縮永久歪み特性をより高めることができ好ましい。

[0061] エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、格別な限定はないが、炭素数3～12のエチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸などを挙げることができる。

[0062] エチレン性不飽和ジカルボン酸としては、格別な限定はないが、炭素数4～12のエチレン性不飽和ジカルボン酸が好ましく、例えば、フマル酸、マレイン酸などのブテンジオン酸、イタコン酸、シトラコン酸などを挙げることができる。なお、エチレン性不飽和ジカルボン酸は、無水物として存在しているものも含まれる。

[0063] エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルとしては、格別な限定はないが、通常、炭素数4～12のエチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数1～12のアルキルモノエステル、好ましくは炭素数4～6のエチレン性不飽和ジカルボン酸と炭素数2～8のアルキルモノエステル、より好ましくは炭素数4のブテンジンの炭素数2～6のアルキルモノエステルである。

[0064] エチレン性不飽和ジカルボン酸モノエステルの具体例としては、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノn-ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノn-ブチル、フマル酸モノシクロペンチル、フマル酸モノシクロヘキシル、フマル酸モノシクロヘキセニル、マレイン酸モノシクロペンチル、マレイン酸モノシクロヘキシルなどのブテンジオン酸モノアルキルエステル；イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノn-ブチル、イタコン酸モノシクロヘキシルなどのイタコン酸モノアルキルエステル；などが挙げられ、これらの中でもフマル酸モノn-ブチル、マレイン酸モノn-ブチルが好ましく、フマル

酸モノ n -ブチルが特に好ましい。

- [0065] エポキシ基を有する単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル;アリルグリシジリエーテル、ビニルグリシジリエーテルなどのエポキシ基含有ビニルエーテル;などが挙げられる。
- [0066] ハロゲン基を有する単量体としては、例えば、ハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステル、(メタ)アクリル酸ハロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ハロアシロキシアルキルエステル、(メタ)アクリル酸(ハロアセチルカルバモイルオキシ)アルキルエステル、ハロゲン含有不飽和エーテル、ハロゲン含有不飽和ケトン、ハロメチル基含有芳香族ビニル化合物、ハロゲン含有不飽和アミド、ハロアセチル基含有不飽和単量体などが挙げられる。
- [0067] ハロゲン含有飽和カルボン酸の不飽和アルコールエステルとしては、例えば、クロロ酢酸ビニル、2-クロロプロピオン酸ビニル、クロロ酢酸アリルなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸ハロアルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸クロロメチル、(メタ)アクリル酸1-クロロエチル、(メタ)アクリル酸2-クロロエチル、(メタ)アクリル酸1,2-ジクロロエチル、(メタ)アクリル酸2-クロロプロピル、(メタ)アクリル酸3-クロロプロピル、(メタ)アクリル酸2,3-ジクロロプロピルなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸ハロアシロキシアルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-(クロロアセトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(クロロアセトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(クロロアセトキシ)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(ヒドロキシクロロアセトキシ)プロピルなどが挙げられる。(メタ)アクリル酸(ハロアセチルカルバモイルオキシ)アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-(クロロアセチルカルバモイルオキシ)エチル、(メタ)アクリル酸3-(クロロアセチルカルバモイルオキシ)プロピルなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和エーテルとしては、例えば、クロロメチルビニル

エーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、3-クロロプロピルビニルエーテル、2-クロロエチルアリルエーテル、3-クロロプロピルアリルエーテルなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和ケトンとしては、例えば、2-クロロエチルビニルケトン、3-クロロプロピルビニルケトン、2-クロロエチルアリルケトンなどが挙げられる。ハロメチル基含有芳香族ビニル化合物としては、例えば、p-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、o-クロロメチルスチレン、p-クロロメチル- α -メチルスチレンなどが挙げられる。ハロゲン含有不飽和アミドとしては、例えば、N-クロロメチル（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。ハロアセチル基含有不飽和単量体としては、例えば、3-（ヒドロキシクロロアセトキシ）プロピルアリルエーテル、p-ビニルベンジルクロロ酢酸エステルなどが挙げられる。

[0068] これらの反応性基含有単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上が組み合わせて用いられ、アクリルゴム中の割合は、通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%、最も好ましくは1～3重量%である。

[0069] 必要に応じて用いられるその他の単量体としては、上記単量体と共重合可能であれば格別な限定はなく、例えば、芳香族ビニル、エチレン性不飽和ニトリル、アクリルアミド系単量体、その他のオレフィン系単量体などが挙げられる。芳香族ビニルとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどが挙げられる。エチレン性不飽和ニトリルとしては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。アクリルアミド系単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミドなどが挙げられる。その他のオレフィン系単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどが挙げられる。

[0070] これらのその他の単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせられて用いられ、アクリルゴム中の割合は、通常0～30重量%、好ま

しくは0～20重量%、より好ましくは0～15重量%、最も好ましくは0～10重量%の範囲である。

<アクリルゴム>

本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムは、(メタ)アクリル酸エステルを主成分とするが、反応性基を有するものが好ましい。

[0071] 反応性基としては、格別な限定はなく使用目的に応じて適宜選択されるが、好ましくは、カルボキシル基、エポキシ基及びハロゲン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基、より好ましくはカルボキシル基、エポキシ基及び塩素原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基、特に好ましくはカルボキシル基、エポキシ基、最も好ましくはカルボキシル基であるときにアクリルゴムベールの架橋特性を高度に改善でき好適である。また、反応性基としては、カルボキシル基、エポキシ基などのイオン反応性基であるときに特に耐水性を向上させることができ好適である。かかる反応性基を有するアクリルゴムとしては、アクリルゴムに後反応で反応性基を付与してもよいが、好ましくは反応性基含有単量体を共重合したものが好ましい。

[0072] 反応性基の含有量は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、反応性基自体の重量割合で、通常0.001以上、好ましくは0.001～5重量%、より好ましくは0.01～3重量%、特に好ましくは0.05～1重量%、最も好ましくは0.1～0.5重量%の範囲であるときに加工性、強度特性、耐圧縮永久歪み特性、耐油性、耐寒性、及び耐水性などの特性が高度にバランスされ好適である。

[0073] 本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムの具体例としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル、反応性基含有単量体、及び必要に応じてその他の共重合可能な単量体からなり、それぞれのアクリルゴム中の割合は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の(メタ)アクリル酸エステル由来の結

合単位が、通常50～99.99重量%、好ましくは70～99.9重量%、より好ましくは80～99.5重量%、特に好ましくは87～99重量%の範囲であり、反応性基含有単量体由来の結合単位が、通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%、特に好ましくは1～3重量%の範囲であり、その他の単量体由来の結合単位が、通常0～30重量%、好ましくは0～20重量%、より好ましくは0～15重量%、特に好ましくは0～10重量%の範囲である。アクリルゴムのこれらの単量体由来の結合単位をこの範囲にすることにより本発明の目的が高度に達成できるとともにアクリルゴムベールを架橋物としたときに耐水性や耐圧縮永久歪み特性を格段に改善され好適である。

[0074] 本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムの重量平均分子量 (M_w) は、GPC-MALSで測定される絶対分子量で、1,000,000～5,000,000、好ましくは1,100,000～3,500,000、より好ましくは1,200,000～2,500,000の範囲であるときにアクリルゴムベールの混合時の加工性、強度特性、及び耐圧縮永久歪み特性が高度にバランスされ好適である。

[0075] 本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムの z 平均分子量 (M_z) と重量平均分子量 (M_w) との比 (M_z/M_w) は、GPC-MALSで測定される絶対分子量分布で、1.3以上、好ましくは1.4～5、より好ましくは1.5～2の範囲であるときにアクリルゴムベールの加工性と強度特性が高度にバランスされ且つ保存時の物性変化を緩和でき好適である。

[0076] 本発明のアクリルゴムベールを構成するアクリルゴムのガラス転移温度 (T_g) は、格別限定されるものではないが、通常20℃以下、好ましくは10℃以下、より好ましくは0℃以下である。アクリルゴムのガラス転移温度 (T_g) の下限値は、格別限定されるものではないが、通常-80℃以上、好ましくは-60℃以上、より好ましくは-40℃以上である。ガラス転移温度を前記下限以上とすることにより耐油性と耐熱性により優れたものとすることができ、前記上限以下とすることにより耐寒性と加工性により優れた

ものとすることができる。

[0077] 本発明のアクリルゴムベール中のアクリルゴムの含有量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常95重量%以上、好ましくは97重量%以上、より好ましくは98重量%以上である。

[0078] <アクリルゴムベール>

本発明のアクリルゴムベールは、上記アクリルゴムからなり、且つメチルエチルケトン不溶解分のゲル量が特定であることを特徴とする。

[0079] 本発明のアクリルゴムベールの大きさは、格別限定されるものではないが、幅が通常100～800mm、好ましくは200～500mm、より好ましくは250～450mmの範囲で、長さが通常300～1,200mm、好ましくは400～1,000mm、より好ましくは500～800mmの範囲で、高さが通常50～500mm、好ましくは100～300mm、より好ましくは150～250mmの範囲である。

[0080] 本発明のアクリルゴムベールのゲル量は、メチルエチルケトンの不溶解分で、50重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは20重量%以下、特に好ましくは10重量%以下、最も好ましくは5重量%以下であるときに、バンバリー等混練時の加工性が高度に改善され好適である。なお、本発明のアクリルゴムベール中のメチルエチルケトン不溶解分であるゲル量は、使用する溶媒により特性が異なり、特にTHF（テトラヒドロフラン）不溶解のゲル量とは相関していなかった。

[0081] 本発明のアクリルゴムベールのメチルエチルケトン不溶解分のゲル量を任意に20点測定したときの値は、格別限定されるものではないが、平均値±5の範囲内に20点全てが入る、好ましくは平均値±3の範囲内に20点全てが入るときに加工性バラツキが無くゴム混合物やゴム架橋物の諸物性が安定化されて好適である。

[0082] 本発明のアクリルゴムベールの含水量は、格別な限定はないが、通常1重量%未満、好ましくは0.8重量%以下、より好ましくは0.6重量%以下であるときに加硫特性が最適化され耐熱性や耐水性などの特性が高度に優れ

好適である。

- [0083] 本発明のアクリルゴムベールの比重は、格別限定はないが、通常0.7～1.5、好ましくは0.8～1.4、より好ましくは0.9～1.3、特に好ましくは0.95～1.25、最も好ましくは1.0～1.2の範囲であるときに保存安定性が高度に優れ好適である。
- [0084] 本発明のアクリルゴムベールのpHは、格別な限定はないが、通常6以下、好ましくは2～6、より好ましくは2.5～5.5、特に好ましくは3～5の範囲であるときに保存安定性が高度に改善され好適である。
- [0085] 本発明のアクリルゴムベールの灰分量は、0.5重量%以下、好ましくは0.4重量%以下、より好ましくは0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下、最も好ましくは0.15重量%以下であるときに、保存安定性や耐水性に優れ好適である。
- [0086] 本発明のアクリルゴムベールの灰分量の下限値は、格別限定されるものではないが、通常0.0001重量%以上、好ましくは0.0005重量%以上、より好ましくは0.001重量%以上、特に好ましくは0.005重量%以上、最も好ましくは0.01重量%以上であるときに金属付着性が抑制され作業性に優れ好適である。
- [0087] 本発明のアクリルゴムベールの保存安定性、耐水性及び作業性が高度にバランスされる灰分量は、通常0.0001～0.5重量%、好ましくは0.0005～0.4重量%、より好ましくは0.001～0.3重量%、特に好ましくは0.005～0.2重量%、最も好ましくは0.01～0.15重量%の範囲である。
- [0088] 本発明のアクリルゴムベールの灰分中のナトリウム、イオウ、カルシウム、マグネシウム及びリンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の含有量（合計量）は、格別な限定はないが、全灰分量に対する割合で、少なくとも30重量%、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であるときに保存安定性と耐水性が高度に優れ好適である。

- [0089] 本発明のアクリルゴムベールの灰分中のナトリウムとイオウの合計量は、格別な限定はないが、全灰分量に対する割合で、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であるときに保存安定性と耐水性が高度に優れ好適である。
- [0090] 本発明のアクリルゴムベールの灰分中のナトリウムとイオウとの比（ $[Na] / [S]$ ）は、重量比で、0.4～2.5、好ましくは0.6～2、好ましくは0.8～1.7、より好ましくは1～1.5の範囲であるときに耐水性が高度に優れ好適である。
- [0091] 本発明のアクリルゴムベールの灰分中のマグネシウムとリンの合計量は、格別な限定はないが、全灰分量に対する割合で、通常30重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上であるときに保存安定性と耐水性が高度に優れ好適である。
- [0092] 本発明のアクリルゴムベールの灰分中のマグネシウムとリンとの比（ $[Mg] / [P]$ ）は、重量比で、格別な限定は無いが、通常0.4～2.5、好ましくは0.4～1.3、より好ましくは0.4～1、特に好ましくは0.45～0.75、最も好ましくは0.5～0.7の範囲であるときに保存安定性や耐久性が高度に優れて好適である。
- [0093] 本発明のアクリルゴムベールの60℃における複素粘性率（ $[\eta]_{60^\circ C}$ ）は、格別限定されるものではないが、通常15,000Pa・s以下、好ましくは2,000～10,000Pa・s、より好ましくは2,500～7,000Pa・s、最も好ましくは2,700～5,500Pa・sの範囲にあるとき加工性、耐油性及び形状保持性に優れ好適である。
- [0094] 本発明のアクリルゴムベールの100℃における複素粘性率（ $[\eta]_{100^\circ C}$ ）は、格別限定されるものではないが、通常1,500～6,000Pa・s、好ましくは2,000～5,000Pa・s、より好ましくは2,500～4,000Pa・s、最も好ましくは2,500～3,500Pa・sの範囲であるときに加工性、耐油性、及び形状保持性に優れ好適である。

[0095] 本発明のアクリルゴムベールの 100°C における複素粘性率（ $[\eta]_{100^{\circ}\text{C}}$ ）と 60°C における複素粘性率（ $[\eta]_{60^{\circ}\text{C}}$ ）との比（ $[\eta]_{100^{\circ}\text{C}} / [\eta]_{60^{\circ}\text{C}}$ ）は、格別限定はないが、通常 0.5 以上、好ましくは 0.6 以上、より好ましくは 0.7 以上、特に好ましくは 0.8 以上、最も好ましくは 0.83 以上である。また、 100°C における複素粘性率（ $[\eta]_{100^{\circ}\text{C}}$ ）と 60°C における複素粘性率（ $[\eta]_{60^{\circ}\text{C}}$ ）との比（ $[\eta]_{100^{\circ}\text{C}} / [\eta]_{60^{\circ}\text{C}}$ ）が、通常 $0.5 \sim 0.99$ 、好ましくは $0.5 \sim 0.98$ 、より好ましくは $0.6 \sim 0.95$ 、最も好ましくは $0.75 \sim 0.93$ の範囲であるときに加工性、耐油性、及び形状保持性が高度にバランスされ好適である。

[0096] 本発明のアクリルゴムベールのムーニー粘度（ $\text{ML } 1 + 4, 100^{\circ}\text{C}$ ）は、格別限定されるものではないが、通常 $10 \sim 150$ 、好ましくは $20 \sim 100$ 、より好ましくは $25 \sim 70$ の範囲であるときに加工性や強度特性が高度にバランスされ好適である。

[0097] <アクリルゴムベールの製造方法>

上記アクリルゴムベールの製造方法は、格別限定されるものではないが、例えば、（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする単量体成分を水と乳化剤とでエマルジョン化し重合触媒存在下に重合転化率が 90 重量%以上まで乳化重合した乳化重合液を得る乳化重合工程と、得られた乳化重合液と凝固液を接触させて含水クラムを生成する凝固工程と、

生成した含水クラムを洗浄する洗浄工程と、

洗浄した含水クラムをスクリー型押出機を用いて含水量 1 重量%未満まで乾燥した乾燥ゴムを押し出す乾燥工程と、

押し出された乾燥ゴムをベール化するベール化工程と、

を含むことで本発明のアクリルゴムベールを容易に製造することができる。

[0098] （乳化重合工程）

本発明のアクリルゴムベールの製造方法における乳化重合工程は、前記単

量体成分を水と乳化剤とでエマルジョン化し重合触媒存在下に重合転化率90重量%以上まで乳化重合した乳化重合液を得ることを特徴とする。

[0099] 使用される乳化剤としては、格別な限定はなく常法に従えばよいが、例えば、アニオン性乳化剤、カチオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤などを挙げることができる。これらの中でも、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤が好ましく、アニオン性乳化剤がより好ましく、リン酸系乳化剤、硫酸系乳化剤が特に好ましく、リン酸系乳化剤が最も好ましい。

[0100] アニオン性乳化剤としては、通常使用されるものを格別な限定なく使用され、例えば、脂肪酸系乳化剤、スルホン酸系乳化剤、スルホコハク酸系乳化剤、硫酸系乳化剤、リン酸系乳化剤などが挙げられ、好ましくは硫酸系乳化剤、リン酸系乳化剤、より好ましくはリン酸系乳化剤である。

[0101] 脂肪酸系乳化剤としては、例えば、オクタン酸ナトリウム、デカン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウムなどが挙げられる。

[0102] スルホン酸系乳化剤としては、例えば、ヘキサンスルホン酸ナトリウム、オクタンスルホン酸ナトリウム、デカンスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム、クメンスルホン酸ナトリウム、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸アンモニウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムなどを挙げることができる。

[0103] スルホコハク酸系乳化剤としては、例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどを挙げることができる。

[0104] 硫酸系乳化剤としては、格別な限定はなく常法に従えばよいが、硫酸エステル塩が好適に用いることができる。硫酸エステル塩としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ミリスチル硫酸ナトリウム、ラウレス硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム

ム、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸ナトリウムなどが挙げられ、好ましくはラウリル硫酸ナトリウムである。

[0105] リン酸系乳化剤としては、例えば、ラウリルリン酸ナトリウム、ラウリルリン酸カリウム、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルナトリウムなどが挙げることができる。

[0106] カチオン性乳化剤としては、例えば、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド、ベンジルアンモニウムクロライドなどを挙げることができる。

[0107] ノニオン性乳化剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンステアリン酸エステルなどのポリオキシアルキレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテル；ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステルなどを挙げることができ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェノールエーテルが好ましく、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルがより好ましい。

[0108] これら乳化剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その使用量は、単量体成分100重量部に対して、通常0.01～10重量部、好ましくは0.1～5重量部、より好ましくは1～3重量部の範囲である。

[0109] 単量体成分と水と乳化剤との混合方法としては、常法に従えばよく、単量体と乳化剤と水とをホモジナイザーやディスクタービンなどの攪拌機などを用いて攪拌する方法などが挙げられる。水の使用量は、単量体成分100重量部に対して、通常10～750重量部、好ましくは50～500重量部、より好ましくは100～400重量部の範囲である。

[0110] 使用される重合触媒としては、乳化重合で通常使われるものであれば格別な限定はないが、例えば、ラジカル発生剤と還元剤とからなるレドックス触

媒を用いることができる。

[0111] ラジカル発生剤としては、例えば、過酸化物、アゾ化合物などが挙げられ、好ましくは過酸化物である。過酸化物としては、無機系過酸化物や有機系過酸化物が用いられる。

[0112] 無機系過酸化物としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウムなどが挙げられ、これらの中でも過硫酸カリウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウムが好ましく、過硫酸カリウムが特に好ましい。

[0113] 有機系過酸化物としては、乳化重合で使用される公知のものであれば格別な限定は無く、例えば、2, 2-ジ(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキシル)プロパン、1-ジ-*t*-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシ)吉草酸*n*-ブチル、2, 2-ジ-*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラエチルブチルヒドロパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジ-*t*-ヘキシルパーオキシド、ジ(2-*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジイソブチルパーオキシド、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジラウロイルパーオキシド、ジコハク酸パーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、ジ(3-メチルベンゾイル)パーオキシド、ベンゾイル(3-メチルベンゾイル)パーオキシド、ジイソブチルパーオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エチルヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-*sec*-ブチルパーオキシジカーボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカネート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカネート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレー

ト、*t*-ブチルパーオキシピバレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサネート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブイチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどが挙げられ、これらの中でもジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、パラメンタンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどが好ましい。

[0114] アゾ化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン、2, 2'-アゾビス(プロパン-2-カルボアミジン)、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロパンアミド]、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)及び2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロパンアミド}などが挙げられる。

[0115] これらのラジカル発生剤は、それぞれ単独で、あるいは2種類以上を組み合わせて用いることができ、その使用量は、単量体成分100重量部に対して、通常0.0001~5重量部、好ましくは0.0005~1重量部、より好ましくは0.001~0.5重量部の範囲である。

[0116] 還元剤としては、乳化重合のレドックス触媒で使用されるものであれば格別な限定なく用いることができるが、本発明においては、特に少なくとも2

種の還元剤を用いることが好ましい。少なくとも2種の還元剤としては、例えば、還元状態にある金属イオン化合物とそれ以外の還元剤の組み合わせが好適である。

[0117] 還元状態にある金属イオン化合物としては、特に限定されないが、例えば、硫酸第一鉄、ヘキサメチレンジアミン四酢酸鉄ナトリウム、ナフテン酸第一銅などが挙げられ、これらの中でも硫酸第一鉄が好ましい。これらの還元状態にある金属イオン化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その使用量は、単量体成分100重量部に対して、通常0.000001～0.01重量部、好ましくは0.00001～0.001重量部、より好ましくは0.00005～0.0005重量部の範囲である。

[0118] それらの還元状態にある金属イオン化合物以外の還元剤としては、特に限定はないが、例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウムなどのアスコルビン酸又はその塩；エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸カリウムなどのエリソルビン酸又はその塩；ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウムなどのスルフィン酸塩；亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、アルデヒド亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムの亜硫酸塩；ピロ亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、ピロ亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸水素カリウムなどのピロ亜硫酸塩；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウムなどのチオ硫酸塩；亜リン酸、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素カリウムの亜リン酸又はその塩；ピロ亜リン酸、ピロ亜リン酸ナトリウム、ピロ亜リン酸カリウム、ピロ亜リン酸水素ナトリウム、ピロ亜リン酸水素カリウムなどのピロ亜リン酸又はその塩；ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどが挙げられる。これらの中でも、アスコルビン酸又はその塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどが好ましく、特にアスコルビン酸又はその塩が好ましい。

[0119] これらの還元状態にある金属イオン化合物以外の還元剤は、それぞれ単独

で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その使用量は、単量体成分100重量部に対し、通常0.001～1重量部、好ましくは0.005～0.5重量部、より好ましくは0.01～0.3重量部の範囲である。

[0120] 還元状態にある金属イオン化合物とそれ以外の還元剤との好ましい組み合わせは、硫酸第一鉄とアスコルビン酸若しくはその塩及び／又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートで、より好ましくは硫酸第一鉄とアスコルビン酸塩及び／又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、最も好ましくは硫酸第一鉄とアスコルビン酸塩の組み合わせである。この時の、硫酸第一鉄の使用量は、単量体成分100重量部に対して、通常0.000001～0.01重量部、好ましくは0.00001～0.001重量部、より好ましくは0.00005～0.0005重量部の範囲で、アスコルビン酸若しくはその塩及び／又はナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの使用量は、単量体成分100重量部に対し、通常0.001～1重量部、好ましくは0.005～0.5重量部、より好ましくは0.01～0.3重量部の範囲である。

[0121] 乳化重合反応における水の使用量は、前記単量体成分エマルジョン化時に使用したものだけでもよいが、重合に用いる単量体成分100重量部に対して、通常10～1,000重量部、好ましくは50～500重量部、より好ましくは80～400重量部、最も好ましくは100～300重量部の範囲になるように調整される。

[0122] 乳化重合反応は、常法に従えばよく、回分式、半回分式、連続式のいずれでもよい。重合温度及び重合時間は、特に限定されず、使用する重合開始剤の種類などから適宜選択できる。重合温度は、通常0～100℃、好ましくは5～80℃、より好ましくは10～50℃の範囲であり、重合時間は通常0.5～100時間、好ましくは1～10時間である。

[0123] 乳化重合反応の重合転化率は、格別限定はないが、通常80重量%以上、好ましくは90重量%以上、より好ましくは95重量%以上であるときに製

造されるアクリルゴムベールの強度特性に優れ且つ単量体臭も無く好適である。重合停止に当たっては、重合停止剤を使用してもよい。

[0124] (凝固工程)

本発明のアクリルゴムシートの製造方法における凝固工程としては、上記得られた乳化重合液を攪拌している凝固液（凝固剤含有水溶液）に添加して含水クラムを生成させることを特徴とする。

[0125] 凝固工程で使用される乳化重合液の固形分濃度は、格別な限定はないが、通常5～50重量%、好ましくは10～45重量%、より好ましくは20～40重量%の範囲に調整される。

[0126] 使用される凝固剤としては、特に限定されないが、通常は金属塩が用いられる。金属塩としては、例えば、アルカリ金属、周期表第2族金属塩、その他の金属塩などが挙げられ、好ましくはアルカリ金属塩、周期表第2族金属塩、より好ましくは周期表第2族金属塩、特に好ましくはマグネシウム塩である。

[0127] アルカリ金属塩としては、例えば、塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどのナトリウム塩；塩化カリウム、硝酸カリウム、硫酸カリウムなどのカリウム塩；塩化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどのリチウム塩などが挙げられ、これらの中でもナトリウム塩が好ましく、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムが特に好ましい。

[0128] 周期表第2族金属塩としては、例えば、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硝酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウムなどが挙げられ、好ましくは塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、より好ましくは硫酸マグネシウムである。

[0129] その他の金属塩としては、例えば、塩化亜鉛、塩化チタン、塩化マンガン、塩化鉄、塩化コバルト、塩化ニッケル、塩化アルミニウム、塩化スズ、硝酸亜鉛、硝酸チタン、硝酸マンガン、硝酸鉄、硝酸コバルト、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム、硝酸スズ、硫酸亜鉛、硫酸チタン、硫酸マンガン、硫酸鉄、硫酸コバルト、硫酸ニッケル、硫酸アルミニウム、硫酸スズなどが挙

げられる。

- [0130] これらの凝固剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いることができ、その使用量は、単量体成分100重量部に対し、通常0.01～100重量部、好ましくは0.1～50重量部、より好ましくは1～30重量部の範囲である。凝固剤がこの範囲にあるときに、アクリルゴムの凝固を十分なものとしながら、アクリルゴムベールを架橋した場合の耐圧縮永久歪み特性や耐水性を高度に向上させることができるので好適である。
- [0131] 凝固液の凝固剤濃度は、通常0.1～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、より好ましくは1～10重量%、特に好ましくは1.5～5重量%の範囲であるときに生成する含水クラムの粒径を特定の領域に且つ均一に集束でき好適である。
- [0132] 凝固液の温度は、格別限定はないが、通常40℃以上、好ましくは40～90℃、より好ましくは50～80℃の範囲であるときに均一な含水クラムが生成され好適である。
- [0133] 攪拌されている凝固液の攪拌数（回転数）は、すなわち、攪拌装置の攪拌翼の回転数で、格別な限定はないが、通常100rpm以上、好ましくは200～1,000rpm、より好ましくは300～900rpm、特に好ましくは400～800rpmの範囲である。回転数はある程度激しく攪拌される回転数である方が、生成する含水クラム粒径を小さく且つ均一にでき好適であり、前記下限以上とすることにより、クラム粒径が過度に大きいものと小さいものとが生成するのを抑制でき、前記上限以下とすることにより、凝固反応の制御をより容易にできる。
- [0134] 攪拌されている凝固液の周速は、すなわち、攪拌装置の攪拌翼の外周の速度は、格別な限定はないが、一定程度まで激しく攪拌されている方が生成する含水クラム粒径を小さく且つ均一にでき好適で、通常0.5m/s以上、好ましくは1m/s以上、より好ましくは1.5m/s以上、特に好ましくは2m/s以上最も好ましくは2.5m/s以上である。一方周速の上限値は、格別限定されるものではないが、通常50m/s以下、好ましくは30

m/s 以下、より好ましくは 25 m/s 以下、最も好ましくは 20 m/s 以下であるときに凝固反応の制御が容易になり好適である。

[0135] 凝固工程における凝固反応の上記条件（接触方法、乳化重合液の固形分濃度、凝固液の濃度及び温度、凝固液の攪拌時の回転数及び周速、など）を特定範囲にすることで、生成する含水クラムの形状及びクラム径が均一で且つ集束化され、洗浄及び脱水時の乳化剤や凝固剤の除去が格段に向上し好適である。

[0136] （洗浄工程）

本発明のアクリルゴムベールの製造方法における洗浄工程は、上記生成した含水クラムを水で洗浄する工程である。

[0137] 洗浄方法としては、格別限定されるものでなく常法に従えばよく、例えば、生成した含水クラムを多量の水と混合して行うことができる。

[0138] 使用する水の量としては、特に限定されないが、前記単量体成分 100 重量部に対して、水洗 1 回当たりの量が、通常 50 重量部以上、好ましくは 50～15,000 重量部、より好ましくは 100～10,000 重量部、特に好ましくは 150～5,000 重量部の範囲であるときに、アクリルゴム中の灰分量を効果的に低減することができ好適である。

[0139] 水洗する水の温度としては、格別限定されるものではないが、温水を使うのが好ましく、通常 40℃ 以上、好ましくは 40～100℃、より好ましくは 50～90℃、最も好ましくは 60～80℃ のときに洗浄効率を格段に上げることができ好適である。

[0140] 洗浄水の温度を前記下限以上とすることにより、乳化剤や凝固剤が含水クラムから遊離して洗浄効率がより向上する。

[0141] 洗浄時間としては、格別な限定はないが、通常 1～120 分、好ましくは 2～60 分、より好ましくは 3～30 分の範囲である。

[0142] 洗浄回数としては、特に限定されず、通常 1～10 回、好ましくは複数回、より好ましくは 2～3 回である。なお、最終的に得られるアクリルゴム中の凝固剤の残留量を低減するという観点からは、水洗回数が多い方が望まし

いが、前記含水クラムの形状及び含水クラム径を特定にすること及び／又は洗浄温度を前記範囲にすることで洗浄回数を格段に低減できる。

[0143] (脱水工程)

本発明のアクリルゴムベールの製造方法においては、乾燥工程の前に、上記洗浄後の含水クラムから水分を絞り出す脱水工程を設けるのが洗浄工程では除去できなかった乳化剤や凝固剤からなる灰分量を減少させてアクリルゴムベールの耐水性を格段に向上及び保存安定性や加工性を向上でき好適である。

[0144] 脱水機としては、格別な限定はなく常法に従えばよく、例えば、遠心分離機、スクイザー、スクリュウ型押出機などを挙げることができ、特に、スクリュウ型押出機が含水クラムの含水量を高度に下げることができ好適である。粘着性のアクリルゴムは、遠心分離機などでは壁面及びスリット間にアクリルゴムが付着して通常45～55重量%程度までしか脱水ができず、スクリュウ型押出機のように強制的に水分を絞り出していく機構が好適である。

[0145] 脱水後の含水クラムの含水量は、格別な限定はないが、通常1～50重量%、好ましくは1～40重量%、より好ましくは10～40重量%、より好ましくは15～35重量%の範囲である。脱水後の含水量を前記下限以上とすることにより、脱水時間を短縮できてアクリルゴムの変質を抑制でき、前記上限以下とすることにより灰分量を十分に低減することができる。

[0146] (乾燥工程)

本発明のアクリルゴムベールの製造方法における乾燥工程は、スクリュウ型押出機を用いて、上記洗浄後、好ましくは脱水後の含水クラムを乾燥し含水量1重量%未満の乾燥ゴムを押し出す工程である。

[0147] スクリュー型押出機に投入される含水クラムの温度は、格別限定はないが、通常40℃以上、好ましくは40～100℃、より好ましくは50～90℃、特に好ましくは55～85℃、最も好ましくは60～80℃の範囲であるときに、本発明のアクリルゴムのように比熱が1.5～2.5 KJ/kg・Kと大きく温度を上げにくい含水クラムをスクリュウ型押出機内で確実に

乾燥することができ好適である。特に、本発明においては、含水クラムがスクリー型押出機内で実質的に水分を含まない（下記脱水後の含水量）状態まで乾燥されて熔融混練されることで製造時、特に乳化重合の重合転化率を高めた時に急増するゲル分を消失してくれるので重要である。

[0148] スクリュー型押出機の乾燥温度は、適宜選択されればよいが、通常100～250℃、好ましくは110～200℃、より好ましくは120～180℃の範囲であるときに、アクリルゴムのヤケや変質がなく効率よく乾燥ができ且つアクリルゴムベールのメチルエチルケトン不溶解分のゲル量を低減でき好適である。

[0149] 乾燥ゴムの形状は、格別限定されるものではなく、例えば、クラム状、粉体状、棒状、シート状などが挙げられ、これらの中でもシート状にしたときに空気を巻き込まず（比重の大きく）保存安定性に優れるアクリルゴムベールにすることが出来好適である。

[0150] 乾燥ゴムの含水量は、1重量%未満、好ましくは0.8重量%以下、より好ましくは0.6重量%以下である。

[0151] （ベール化工程）

本発明のアクリルゴムベールの製造方法におけるベール化工程は、得られた含水量1重量%未満の乾燥ゴムをベール化する工程である。

[0152] 乾燥ゴムのベール化は、常法に従えばよく、例えば、上記乾燥ゴムをベラーに入れ圧縮して製造することができる。圧縮する圧力は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常0.1～15MPa、好ましくは0.5～10MPa、より好ましくは1～5MPaの範囲である。圧縮時間は、格別限定されないが、通常1～60秒間、好ましくは5～30秒間、より好ましくは10～20秒間の範囲である。

[0153] 本発明においては、また、シート状の乾燥ゴムを作り、それを積層してベール化することができる。シートを積層してのベール化は、製造が容易で、しかも、気泡が少ない（比重が大きい）ベールができ、保存安定性、加工性及び取り扱い性に優れ好適である。

[0154] (スクリー型押出機による脱水・乾燥工程及びベール化工程)

本発明においては、上記脱水工程と乾燥工程を、脱水スリットを有する脱水バレルと減圧下で乾燥する乾燥バレルと先端部にダイとを備えてなるスクリー型押出機を用いて行うことが好ましく、また、その後にベール化工程を行うのが好ましく、以下にその実施態様を示す。

[0155] 水切り工程

本発明のアクリルゴムベールの製造方法において、洗浄工程から脱水・乾燥工程に移行する前に、洗浄後の含水クラムから水切り機で遊離水を分離する水切り工程を設けることが脱水及び乾燥効率を上げるうえで好適である。

[0156] 水切り機としては、公知のものを格別な限定なく用いることができ、例えば、金網、スクリーン、電動篩機などが挙げられ、好ましくは金網、スクリーンである。

[0157] 水切り機目開きは、格別限定はないが、通常0.01～5mm、好ましくは0.1～1mm、より好ましくは0.2～0.6mmの範囲であるときに、含水クラム損出が少なく且つ水切りが効率的にでき好適である。

[0158] 水切り後の含水クラムの含水量、すなわち脱水・乾燥・成形工程に投入される含水クラムの含水量は、格別限定されるものではないが、通常50～80重量%、好ましくは50～70重量%、より好ましくは50～60重量%の範囲である。

[0159] 水切り後の含水クラムの温度、すなわち脱水・乾燥・成形工程に投入される含水クラムの温度は、格別限定されるものではないが、通常40℃以上、好ましくは40～95℃、より好ましくは50～90℃、特に好ましくは55～85℃、最も好ましくは60～80℃の範囲である。

[0160] 脱水バレル部の脱水・乾燥

含水クラムの脱水は、脱水スリットを有する脱水バレルで行われる。脱水スリットの目開きは、使用条件に応じて適宜選択されればよいが、通常0.1～1mm、好ましくは0.2～0.6mmの範囲であるときに、含水クラムの損出が少なく且つ含水クラムの脱水が効率的にでき好適である。

- [0161] スクリュー型押出機における脱水バレルの数は、格別限定されるものではないが、通常複数個、好ましくは2～10個、より好ましくは3～6個であるときに粘着性のアクリルゴムの脱水を効率よく行う上で好適である。
- [0162] 脱水バレルにおける含水クラムからの水の除去は、脱水スリットから液状で除去するもの（排水）、蒸気状で除去するもの（排蒸気）の二通りがあるが、本発明においては、排水は脱水、排蒸気は乾燥と定義して区別する。
- [0163] 脱水バレルを複数個備えるスクリュー型押出機を用いて行う場合は、排水及び排蒸気を組み合わせることで粘着性アクリルゴムの排水（脱水）と含水量低下が効率よくでき好適である。脱水バレルを3個以上備えるスクリュー型押出機の排水型脱水バレルか排蒸気型脱水バレルかの選択は、使用目的に応じて適宜行えばよいが、通常製造されるアクリルゴム中の灰分量を少なくする場合は排水型バレルを多くし、例えば脱水バレルが3個ある場合は排水バレルを2個、脱水バレルが4個ある場合は排水バレルを3個などと適宜選択する。
- [0164] 脱水バレルの設定温度は、アクリルゴムの種類、灰分量、含水量、及び操業条件などにより適宜選択されるが、通常60～150℃、好ましくは70～140℃、より好ましくは80～130℃の範囲である。排水状態で脱水する脱水バレルの設定温度は、通常60℃～120℃、好ましくは70～110℃、より好ましくは80～100℃である。排蒸気状態で乾燥する脱水バレルの設定温度は、通常100～150℃、好ましくは105～140℃、より好ましくは110～130℃の範囲である。
- [0165] 含水クラムから水分を絞り出す排水型の脱水後の含水量としては、格別な限定はないが、通常1～45重量%、好ましくは1～40重量%、より好ましくは5～35重量%、特に好ましくは10～35重量%であるときに生産性と配分除去効率とが高度にバランスされ好適である。
- [0166] 粘着性のアクリルゴムの脱水は、遠心分離機などを用いて行うと脱水スリット部にアクリルゴムが付着してしまい殆ど脱水できないが（含水量は約45～55重量%程度まで）、本発明において、脱水スリットを有しスクリュー

一で強制的に絞られるスクリー型押出機を用いることによりここまで含水量を低減できるようになった。

[0167] 排水型脱水バレルと排蒸気型脱水バレルとを備える場合の含水クラムの脱水は、排水型脱水バレル部における排水後の含水量が通常5～45重量%、好ましくは10～40重量%、より好ましくは15～35重量%、排蒸気型脱水バレル部における予備乾燥後の含水量が、通常1～30重量%、好ましくは3～20重量%、より好ましくは5～15重量%である。

[0168] 脱水後の含水量を前記下限以上とすることにより、脱水時間を短縮できてアクリルゴムの変質を抑制でき、前記上限以下とすることにより灰分量を十分に低減することができる。

[0169] 乾燥バレル部の乾燥

上記脱水バレル部で脱水・乾燥した含水クラムは、さらに減圧下の乾燥バレル部で乾燥される。

[0170] 乾燥バレルの減圧度は、適宜選択されればよいが、通常1～50kPa、好ましくは2～30kPa、より好ましくは3～20kPaであるときに効率よく含水クラムを乾燥でき好適である。

[0171] 乾燥バレルの設定温度は、適宜選択されればよいが、通常100～250℃、好ましくは110～200℃、より好ましくは120～180℃の範囲であるときに、アクリルゴムのヤケや変質がなく効率よく乾燥ができ且つアクリルゴムのメチルエチルケトン不溶解分のゲル量を低減でき好適である。

[0172] スクリー型押出機における乾燥バレルの数は、格別限定されるものではないが、通常複数個、好ましくは2～10個、より好ましくは3～8個である。乾燥バレルを複数個有する場合の減圧度は、全ての乾燥バレルで近似した減圧度にしてもよいし、変えてもよい。乾燥バレルが複数個有する場合の設定温度は、全ての乾燥バレルで近似した温度にしてもよいし変えてもよいが、導入部（脱水バレルに近い方）の温度よりも排出部（ダイに近い方）の温度の方を高くするのが乾燥効率を上げることができ好適である。

[0173] 乾燥後の乾燥ゴムの含水量は、通常1重量%未満、好ましくは0.8重量

%以下、より好ましくは0.6重量%以下である。本発明においては、スクリー型押出機の乾燥バレル内にかかる含水量の実質的に水を含まない状態で熔融混練することによりアクリルゴムベールのメチルエチルケトン不溶解分のゲル量が消失しバンバリー等の混練時に加工性を格段に改善でき好適である。

[0174] アクリルゴムの形状（ダイ部）

上記脱水バレル及び乾燥バレルのスクリー部で脱水及び乾燥されたアクリルゴムは、スクリーの無い整流のダイ部に送られる。スクリー部とダイ部との間には、ブレーカープレートや金網を設けてもよいし、設けなくてもよい。

[0175] 押出されるアクリルゴムは、ダイのノズル形状により、粒状、柱状、丸棒状、シート状など種々の形状のものが得られるが、ダイ形状を略長方形状にしてシート状に出すことにより空気の巻き込みが少なく比重の大きな保存安定性に優れる乾燥ゴムが得られ好適である。

[0176] ダイ部における樹脂圧は、格別限定されないが、通常0.1～10MPa、好ましくは0.5～5MPa、より好ましくは1～3MPaの範囲としたときに、空気の巻き込みが少なく且つ生産性に優れ好適である。

[0177] スクリュー型押出機及び操業条件

使用されるスクリー型押出機のスクリー長（L）は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常3,000～15,000mm、好ましくは4,000～10,000mm、より好ましくは4,500～8,000mmの範囲である。

[0178] 使用されるスクリー型押出機のスクリー径（D）は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50～250mm、好ましくは100～200mm、より好ましくは120～160mmの範囲である。

[0179] 使用されるスクリー型押出機のスクリー長（L）とスクリー径（D）との比（L/D）は、格別限定されるものではないが、通常10～100、好ましくは20～80、より好ましくは30～60、特に好ましくは40

～50の範囲であるときに乾燥ゴムの分子量低下や焼けを起こさずに含水量を1重量%未満に出来好適である。

[0180] 使用されるスクリー型押出機の回転数（N）は、諸条件に応じて適宜選択されればよいが、通常10～1,000rpm、好ましくは50～750rpm、より好ましくは100～500rpm、最も好ましくは120～300rpmであるときに、アクリルゴムの含水量とゲル量を効率よく低減でき好適である。

[0181] 使用されるスクリー型押出機の押出量（Q）は、格別限定されないが、通常100～1,500kg/h、好ましくは300～1,200kg/h、より好ましくは400～1,000kg/h、最も好ましくは500～800kg/hの範囲である。

[0182] 使用されるスクリー型押出機の押出量（Q）と回転数（N）の比（Q/N）は、格別限定されるものではないが、通常2～10、好ましくは3～8、より好ましくは4～6の範囲である。

[0183] 乾燥ゴム

スクリー型押出機から押し出される乾燥ゴムの形状は、格別限定されるものではなく、例えば、クラム状、粉体状、棒状、シート状などが挙げられ、これらの中でもシート状が特に好ましい。

[0184] スクリー型押出機から押し出される乾燥ゴムの温度は、格別限定されるものではないが、通常100～200℃、好ましくは110～180℃、より好ましくは120～160℃の範囲である。

[0185] スクリー型押出機から押し出される乾燥ゴムの含水量は、1重量%未満、好ましくは0.8重量%以下、より好ましくは0.6重量%以下である。

[0186] ベール化工程

スクリー型押出機による脱水及び乾燥工程後のベール化工程は、押し出された乾燥ゴムをベール化する工程である。乾燥ゴムのベール化は、常法に従えばよく、例えば、上記乾燥ゴムをベラーに入れ圧縮して製造することができる。ベラーの圧縮圧力は、使用目的に応じて適宜選択されればよい。

が、通常 $0.1 \sim 1.5 \text{ MPa}$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.0 \text{ MPa}$ 、より好ましくは $1 \sim 5 \text{ MPa}$ の範囲である。圧縮温度は、格別限定されないが、通常 $10 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $30 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲である。圧縮時間は、使用目的に応じて適宜選択されればよいが、通常 $1 \sim 100$ 秒、好ましくは $2 \sim 50$ 秒、より好ましくは $5 \sim 25$ 秒の範囲である。

[0187] 本発明においては、上記脱水及び乾燥工程でスクリー型押出機からシート状の乾燥ゴムを押し出し、必要に応じて切断し、それを積層してベール化することができる。シート状乾燥ゴムを積層してのベール化は、製造が容易で、しかも、気泡が少ない（比重が大きい）ベールができ、保存安定性に優れ好適である。以下には、スクリー型押出機からシート状の乾燥ゴムが押し出された後、シートを積層しベール化する態様を示す。

[0188] スクリー型押出機から押し出されるシート状乾燥ゴムの厚さは、格別な限定はないが、通常 $1 \sim 40 \text{ mm}$ 、好ましくは $2 \sim 35 \text{ mm}$ 、より好ましくは $3 \sim 30 \text{ mm}$ 、最も好ましくは $5 \sim 25 \text{ mm}$ の範囲であるときに作業性、生産性に優れ好適である。特にシート状乾燥ゴムの熱伝導度が $0.15 \sim 0.35 \text{ W/mK}$ と低いために冷却効率を上げ生産性を向上させる場合のシート状乾燥ゴムの厚さは、通常 $1 \sim 30 \text{ mm}$ 、好ましくは $2 \sim 25 \text{ mm}$ 、より好ましくは $3 \sim 15 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $4 \sim 12 \text{ mm}$ の範囲である。

[0189] スクリー型押出機から押し出されるシート状乾燥ゴムの幅は、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常 $300 \sim 1,200 \text{ mm}$ 、好ましくは $400 \sim 1,000 \text{ mm}$ 、より好ましくは $500 \sim 800 \text{ mm}$ の範囲である。

[0190] スクリー型押出機から押し出されるシート状乾燥ゴムの温度は、格別な限定はないが、通常 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $110 \sim 180^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $120 \sim 160^\circ\text{C}$ の範囲である。

[0191] スクリー型押出機から押し出されるシート状乾燥ゴムの 100°C における複素粘性率（ $[\eta]_{100^\circ\text{C}}$ ）は、格別限定されるものではないが、通常 $1,500 \sim 6,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $2,000 \sim 5,000 \text{ Pa}$

・ s、より好ましくは2, 500~4, 000 Pa・s、最も好ましくは2, 500~3, 500 Pa・sの範囲であるときに、シートとしての押出性と形状保持性が高度にバランスされ好適である。すなわち、下限以上とすることにより押出性により優れるものとでき、上限以下とすることによりシート状乾燥ゴムの形状の崩れや破断を抑制できる。

[0192] 本発明においては、スクリー型押出機から押し出されたシート状乾燥ゴムは、切断後に積層してベール化するのが巻き込む空気量も少なく保存安定性に優れ好適である。シート状乾燥ゴムの切断は、格別な限定はないが、本発明のアクリルゴムベールのアクリルゴムは粘着性が強いことから、空気を巻き込まずに連続的に切断するために、シート状乾燥ゴムを冷却してから行うのが好ましい。

[0193] シート状乾燥ゴムの切断温度は、格別な限定はないが、通常60℃以下、好ましくは55℃以下、より好ましくは50℃以下であるときに、切断性と生産性が高度にバランスされ好適である。この温度範囲で切断されると巻き込む空気量が少なくアクリルゴムベールの保存安定性を高度に改善でき好適である。

[0194] シート状乾燥ゴムの60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）は、格別限定されるものではないが、通常15, 000 Pa・s以下、好ましくは2, 000~10, 000 Pa・s、より好ましくは2, 500~7, 000 Pa・s、最も好ましくは2, 700~5, 500 Pa・sの範囲にあるときに空気を巻き込まずに且つ連続的に切断ができ好適である。

[0195] シート状乾燥ゴムの100℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 100℃）と60℃における複素粘性率（ $[\eta]$ 60℃）との比（ $[\eta]$ 100℃/ $[\eta]$ 60℃）は、格別限定はないが、通常0.5以上、好ましくは0.5~0.98、より好ましくは0.6~0.95、最も好ましくは0.75~0.93の範囲であるときに空気巻き込み性が少なく、且つ切断と生産性が高度にバランスされ好適である。

[0196] シート状乾燥ゴムの冷却方法としては、格別限定はなく室温に放置しても

よいが、シート状乾燥ゴムの熱伝導度が $0.15 \sim 0.35 \text{ W/mK}$ と非常に小さいために、送風あるいは冷房下での空冷方式、水を吹き付ける水かけ方式、水中に浸漬する浸漬方式などの強制冷却が生産性を上げるために好ましく、特に送風あるいは冷下での空冷方式が好適である。

[0197] シート状乾燥ゴムの空冷方式では、例えば、スクリー型押出機からベルトコンベアなどの搬送機上にシート状乾燥ゴムを押し出し、冷風を吹き付けながら搬送し冷却することができる。冷風の温度は、格別限定されるものではないが、通常 $0 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $5 \sim 25^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $10 \sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲である。冷却される長さは、格別限定はないが、通常 $5 \sim 500 \text{ m}$ 、好ましくは $10 \sim 200 \text{ m}$ 、より好ましくは $20 \sim 100 \text{ m}$ の範囲である。シート状乾燥ゴムの冷却速度は、格別限定されるものではないが、通常 50°C/hr 以上、より好ましくは 100°C/hr 以上、より好ましくは 150°C/hr 以上であるときに切断が特に容易になり好適である。

[0198] シート状乾燥ゴムの切断長さは、格別な限定はなく製造するアクリルゴムベールの大きさに合わせて適宜選択すればよいが、通常 $100 \sim 800 \text{ mm}$ 、好ましくは $200 \sim 500 \text{ mm}$ 、より好ましくは $250 \sim 450 \text{ mm}$ の範囲である。

[0199] 切断後のシート状乾燥ゴムは、積層してベール化される。シート状乾燥ゴムの積層温度は、格別限定はないが、通常 30°C 以上、好ましくは 35°C 以上、より好ましくは 40°C 以上であるときに積層時に巻き込まれる空気を逃がすことができ好適である。積層枚数は、アクリルゴムベールの大きさあるいは重さに応じて適宜選択されればよい。

[0200] かくして得られる本発明のアクリルゴムベールは、クラム状アクリルゴムに比べ操作性や保存安定性に優れ、アクリルゴムベールをそのまま、あるいは必要量を切断してバンバリー、ロールなどの混合機に投入して用いることができる。

[0201] <ゴム混合物>

本発明のゴム混合物は、前記アクリルゴムベールに、充填剤、架橋剤を混

合してなることを特徴とする。

[0202] 充填剤としては、格別な限定はないが、例えば、補強性充填剤、非補強性充填剤などが挙げられ、好ましくは補強性充填剤である。

[0203] 補強性充填剤としては、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、及びグラファイトなどのカーボンプラック；湿式シリカ、乾式シリカ、コロイダルシリカなどのシリカ；などを挙げることができる。非補強性充填剤としては、石英粉末、ケイソウ土、亜鉛華、塩基性炭酸マグネシウム、活性炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、二酸化チタン、タルク、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどを挙げることができる。

[0204] これらの充填剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせで用いることができ、その配合量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択され、アクリルゴムベール100重量部に対して、通常1～200重量部、好ましくは10～150重量部、より好ましくは20～100重量部の範囲である。

[0205] 架橋剤としては、アクリルゴムベールを構成するアクリルゴムに含有される反応性基の種類や用途に応じて適宜選択されればよいが、アクリルゴムベールを架橋できるものであれば格別限定はされず、例えば、ジアミン化合物などの多価アミン化合物、及びその炭酸塩；硫黄化合物；硫黄供与体；トリアジンチオール化合物；多価エポキシ化合物；有機カルボン酸アンモニウム塩；有機過酸化物；多価カルボン酸；四級オニウム塩；イミダゾール化合物；イソシアヌル酸化合物；有機過酸化物；トリアジン化合物；などの従来公知の架橋剤を用いることができる。これらの中でも、多価アミン化合物、カルボン酸アンモニウム塩、ジチオカルバミン酸金属塩及びトリアジンチオール化合物が好ましく、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、安息香酸アンモニウム、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジンが特に好ましい。

[0206] 使用するアクリルゴムベールがカルボキシル基含有アクリルゴムで構成される場合は、架橋剤として、多価アミン化合物、及びその炭酸塩を用いることが好ましい。多価アミン化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、N, N'-ジシンナミリデン-1, 6-ヘキサレンジアミンなどの脂肪族多価アミン化合物；4, 4'-メチレンジアニリン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、4, 4'-(p-フェニレンジイソプロピリデン)ジアニリン、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1, 3, 5-ベンゼントリアミンなどの芳香族多価アミン化合物；などが挙げられる。これらの中でも、ヘキサメチレンジアミンカーバメート、2, 2'-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパンなどが好ましい。

[0207] 使用するアクリルゴムベールがエポキシ基含有アクリルゴムで構成される場合は、架橋剤として、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンカーバメートなどの脂肪族多価アミン化合物、及びその炭酸塩；4, 4'-メチレンジアニリンなどの芳香族多価アミン化合物；安息香酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウムなそのカルボン酸アンモニウム塩；ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛などのジチオカルバミン酸金属塩；テトラデカン二酸などの多価カルボン酸；セチルトリメチルアンモニウムブロマイドなどの四級オニウム塩；2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール化合物；イソシアヌル酸アンモニウムなどのイソシアヌル酸化合物；などを用いることができ、これらの中でもカルボン酸アンモニウム塩及びジチオカルバミン酸金属塩が好ましく、安息香酸アンモニウムがより好ましい。

[0208] 使用するアクリルゴムベールがハロゲン原子含有アクリルゴムで構成される場合は、架橋剤として、硫黄、硫黄供与体、トリアジンチオール化合物を

用いることが好ましい。硫黄供与体としては、例えば、ジペンタメチレンチウラムヘキササルファイド、トリエチルチウラムジサルファイドなどが挙げられる。トリアジン化合物としては、例えば、6-トリメルカプト-*s*-トリアジン、2-アニリノ-4, 6-ジチオール-*s*-トリアジン、1-ジブチルアミノ-3, 5-ジメルカプトトリアジン、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジチオール-*s*-トリアジン、1-フェニルアミノ-3, 5-ジメルカプトトリアジン、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、1-ヘキシルアミノ-3, 5-ジメルカプトトリアジンなどが挙げられ、これらの中でも、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジンが好ましい。

[0209] これらの架橋剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、アクリルゴムベール100重量部に対し、通常0.001~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。架橋剤の配合量をこの範囲とすることにより、ゴム弾性を充分なものとしながら、ゴム架橋物としての機械的強度を優れたものとすることができ好適である。

[0210] 本発明のゴム混合物は、必要に応じて前記アクリルゴムベール以外のその他のゴム成分を用いることができる。

[0211] 必要に応じて使用されるその他のゴム成分としては、格別な限定はなく、例えば、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレングム、スチレン-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、オレフィン系エラストマー、スチレン系エラストマー、塩化ビニル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリシロキサン系エラストマーなどを挙げることができる。その他のゴム成分の形状は、格別限定されるものではなく、例えば、クラム状、シート状、ベール状などいずれでもよい。

[0212] これらのその他のゴム成分は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらのその他のゴム成分の使用量は、本発

明の効果を損ねない範囲で適宜選択される。

[0213] 本発明のゴム混合物は、必要に応じて老化防止剤を配合することができる。老化防止剤としては、特に限定されないが、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル- α -ジメチルアミノ-*p*-クレゾール、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、スチレン化フェノール、2, 2'-メチレンビス(6- α -メチル-ベンジル-*p*-クレゾール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-6-メチルフェノール、2, 2'-チオビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-*o*-クレゾール)、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-(4, 6-ビス(オクチルチオ)-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノールなどのその他のフェノール系老化防止剤；トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコール・ジホスファイトなどの亜リン酸エステル系老化防止剤；チオジプロピオン酸ジラウリルなどの硫黄エステル系老化防止剤；フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、*p*-(*p*-トルエンスルホニルアミド)-ジフェニルアミン、4, 4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、*N*, *N*-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-イソプロピル-*N*'-フェニル-*p*-フェニレンジアミン、ブチルアルデヒド-アニリン縮合物などのアミン系老化防止剤；2-メルカプトベンズイミダゾールなどのイミダゾール系老化防止剤；6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどのキノリン系老化防止剤；2, 5-ジ-(*t*-アミル)ヒドロキノンなどのヒドロキノン系老化防止剤；などが挙げられる。これらの中でも特に、アミン系老化防止剤が好ましい。

[0214] これらの老化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ

て用いることができ、その配合量は、アクリルゴムベール 100 重量部に対して、0.01～15 重量部、好ましくは 0.1～10 重量部、より好ましくは 1～5 重量部の範囲である。

[0215] 本発明のゴム混合物は、上記本発明のアクリルゴムベール、充填剤、架橋剤及び必要に応じてその他のゴム成分や老化防止剤を含み、更に、必要に応じて当該技術分野で通常使用される他の添加剤、例えば、架橋助剤、架橋促進剤、架橋遅延剤、シランカップリング剤、可塑剤、加工助剤、滑材、顔料、着色剤、帯電防止剤、発泡剤などを任意に配合できる。これらのその他の配合剤は、それぞれ単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、本発明の効果を損ねない範囲で適宜選択される。

[0216] <ゴム混合物の製造方法>

本発明のゴム混合物の製造方法としては、本発明のアクリルゴムベールに、前記充填剤、架橋剤及び必要に応じて含有できる前記その他のゴム成分、老化防止剤及びその他の配合剤を混合する方法が挙げられ、混合には、従来ゴム加工分野において利用されている任意の手段、例えば、オープンロール、バンバリーミキサー、各種ニーダー類などを利用することができる。すなわち、これらの混合機を用いて、アクリルゴムベールと、前記充填剤、架橋剤などを直接混合、好ましくは直接混練することにより混合できる。

[0217] その場合において、アクリルゴムベールは、得られたベールをそのままでも、分割（切断など）して用いてもよい。

[0218] 各成分の混合手順は、格別な限定はないが、例えば、熱で反応や分解しにくい成分を十分に混合した後、熱で反応や分解しやすい成分である架橋剤などを反応や分解が起こらない温度で短時間に混合する二段階混合が好ましい。具体的には、1 段目にアクリルゴムベールと充填剤を混合した後に、2 段目で架橋剤を混合することが好ましい。その他のゴム成分と老化防止剤は通常 1 段目に混合され、架橋促進剤は 2 段目、その他の配合剤は適宜選択されればよい。

[0219] かくして得られる本発明のゴム混合物のムーニー粘度（ML 1 + 4，10

0℃；コンパンドムーニー）は、格別限定されるものではないが、通常10～150、好ましくは20～100、より好ましくは25～80の範囲である。

[0220] <ゴム架橋物>

本発明のゴム架橋物は、上記ゴム混合物を架橋してなるものである。

[0221] 本発明のゴム架橋物は、本発明のゴム混合物を用い、所望の形状に対応した成形機、例えば、押出機、射出成形機、圧縮機、及びロールなどにより成形を行い、加熱することにより架橋反応を行い、ゴム架橋物として形状を固定化することにより製造することができる。この場合においては、予め成形した後に架橋しても、成形と同時に架橋を行ってもよい。成形温度は、通常10～200℃、好ましくは25～150℃である。架橋温度は、通常100～250℃、好ましくは130～220℃、より好ましくは150～200℃であり、架橋時間は、通常0.1分～10時間、好ましくは1分～5時間である。加熱方法としては、プレス加熱、蒸気加熱、オーブン加熱、及び熱風加熱などのゴムの架橋に用いられる方法を適宜選択すればよい。

[0222] 本発明のゴム架橋物は、ゴム架橋物の形状、大きさなどによっては、更に加熱して二次架橋を行ってもよい。二次架橋は、加熱方法、架橋温度、形状などにより異なるが、好ましくは1～48時間行う。加熱方法、加熱温度は適宜選択すればよい。

[0223] 本発明のゴム架橋物は、例えば、Ｏーリング、パッキン、ダイアフラム、オイルシール、シャフトシール、ベアリングシース、メカニカルシール、ウエルヘッドシール、電気・電子機器用シール、空気圧縮機器用シールなどのシール材；シリンダブロックとシリンダヘッドとの連結部に装着されるロッカーカバーガスケット、オイルパンとシリンダヘッドあるいはトランスミッションケースとの連結部に装着されるオイルパンガスケット、正極、電解質板及び負極を備えた単位セルを挟み込む一対のハウジング間に装着された燃料電池セパレーター用ガスケット、ハードディスクドライブのトップカバー用ガスケットなどの各種ガスケット；緩衝材、防振材；電線被覆材；工業用

ベルト類；チューブ・ホース類；シート類；などとして好適に用いられる。

[0224] 本発明のゴム架橋物は、また、自動車用途に用いられる押し出し成型型品及び型架橋製品として、例えば、燃料ホース、フィラーネックホース、ベントホース、ペーパーホース、オイルホースなどの燃料タンクなどの燃料油系ホース、ターボエアーホース、ミッションコントロールホースなどのエアー系ホース、ラジエーターホース、ヒーターホース、ブレーキホース、エアコンホースなどの各種ホース類に好適に用いられる。

[0225] <アクリルゴムベールの製造に用いられる装置構成>

次に、本発明の一実施形態に係るアクリルゴムベールの製造に用いられる装置構成について説明する。図1は、本発明の一実施形態に係るアクリルゴムベールの製造に用いられる装置構成を有するアクリルゴム製造システムの一例を模式的に示す図である。本発明に係るアクリルゴムの製造には、例えば、図1に示すアクリルゴム製造システム1を使用することができる。

[0226] 図1に示すアクリルゴム製造システム1は、不図示の乳化重合反応器、凝固装置3、洗浄装置4、水切り機43、スクリー型押出機5、冷却装置6、ベール化装置7により構成されている。

[0227] 乳化重合反応器は、上述した乳化重合工程に係る処理を行うように構成されている。図1には不図示であるが、この乳化重合反応器は、例えば重合反応槽、反応温度を制御する温度制御部、モータ及び攪拌翼を備えた攪拌装置を有する。乳化重合反応器では、アクリルゴムを形成するための単量体成分に水と乳化剤とを混合して攪拌機で適切に攪拌しながらエマルジョン化し、重合触媒存在下において乳化重合することで乳化重合液を得ることができる。乳化重合反応器は、回分式、半回分式、連続式のいずれであってもよく、槽型反応器、管型反応器のいずれであってもよい。

[0228] 図1に示す凝固装置3は、上述した凝固工程に係る処理を行うように構成されている。図1に模式的に図示されているように、凝固装置3は、例えば攪拌槽30、攪拌槽30内を加熱する加熱部31、攪拌槽30内の温度を制御する不図示の温度制御部、モータ32及び攪拌翼33を備えた攪拌装置3

4、攪拌翼33の回転数及び回転速度を制御する不図示の駆動制御部を有する。凝固装置3では、乳化重合反応器で得られた乳化重合液を、凝固剤としての凝固液と接触させて凝固させることにより含水クラムを生成することができる。

[0229] 凝固装置3では、例えば、乳化重合液と凝固液との接触は、乳化重合液を攪拌している凝固液中に添加する方法が採用される。すなわち、凝固装置3の攪拌槽30に凝固液を充填しておき、この凝固液に乳化重合液を添加及び接触させて乳化重合液を凝固させることによって含水クラムが生成される。

[0230] 凝固装置3の加熱部31は、攪拌槽30に充填された凝固液を加熱するよう構成されている。また、凝固装置3の温度制御部は、温度計で計測された攪拌槽30内の温度を監視しながら加熱部31による加熱動作を制御することで、攪拌槽30内の温度を制御するように構成されている。攪拌槽30内の凝固液の温度は、温度制御部によって、通常40℃以上、好ましくは40～90℃、より好ましくは50～80℃の範囲となるよう制御される。

[0231] 凝固装置3の攪拌装置34は、攪拌槽30に充填された凝固液を攪拌するように構成されている。具体的には、攪拌装置34は、回転動力を生み出すモータ32と、モータ32の回転軸に対して垂直方向に広がる攪拌翼33を備えている。攪拌翼33は、攪拌槽30に充填された凝固液内で、モータ32の回転動力により回転軸を中心として回転することで凝固液を流動させることができる。攪拌翼33の形状や大きさ、設置数などは特に限定されない。

[0232] 凝固装置3の駆動制御部は、攪拌装置34のモータ32の回転駆動を制御して、攪拌装置34の攪拌翼33の回転数及び回転速度を所定値に設定するように構成されている。凝固液の攪拌数が、例えば、通常100rpm以上、好ましくは200～1,000rpm、より好ましくは300～900rpm、特に好ましくは400～800rpmの範囲となるように、駆動制御部によって攪拌翼33の回転が制御される。凝固液の周速が、通常0.5m/s以上、好ましくは1m/s以上、より好ましくは1.5m/s以上、特

に好ましくは 2 m/s 以上、最も好ましくは 2.5 m/s 以上となるように、駆動制御部によって攪拌翼33の回転が制御される。さらに、凝固液の周速の上限値が、通常 50 m/s 以下、好ましくは 30 m/s 以下、より好ましくは 25 m/s 以下、最も好ましくは 20 m/s 以下となるように、駆動制御部によって攪拌翼33の回転が制御される。

[0233] 図1に示す洗浄装置4は、上述した洗浄工程に係る処理を行うように構成されている。図1に模式的に図示されているように、洗浄装置4は、例えば洗浄槽40、洗浄槽40内を加熱する加熱部41、洗浄槽40内の温度を制御する不図示の温度制御部を有する。洗浄装置4では、凝固装置3で生成された含水クラムを多量の水と混合して洗浄することにより、最終的に得られるアクリルゴムボール中の灰分量を効果的に低減することができる。

[0234] 洗浄装置4の加熱部41は、洗浄槽40内を加熱するよう構成されている。また、洗浄装置4の温度制御部は、温度計で計測された洗浄槽40内の温度を監視しながら加熱部41による加熱動作を制御することで、洗浄槽40内の温度を制御するように構成されている。上述したように、洗浄槽40内の洗浄水の温度は、通常 40°C 以上、好ましくは $40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ の範囲となるよう制御される。

[0235] 洗浄装置4で洗浄された含水クラムは、脱水工程及び乾燥工程を行うスクリー型押出機5に供給される。このとき、洗浄後の含水クラムは、遊離水を分離することが可能な水切り機43を通してスクリー型押出機5に供給されることが好ましい。水切り機43には、例えば金網、スクリーン、電動篩機などを用いることができる。

[0236] また、洗浄後の含水クラムがスクリー型押出機5に供給される際、含水クラムの温度は 40°C 以上、更に 60°C 以上であることが好ましい。例えば、洗浄装置4における水洗に用いられる水の温度を 60°C 以上（例えば 70°C ）とすることで、スクリー型押出機5に供給された際の含水クラムの温度を 60°C 以上に維持することができるようにしてもよく、洗浄装置4から

スクリー型押出機 5 に搬送する際に含水クラムの温度が 40℃以上、好ましくは 60℃以上となるよう加温してもよい。これにより、後工程である脱水工程及び乾燥工程を効果的に行うことが可能となり、最終的に得られる乾燥ゴムの含水率を大幅に低減させることが可能となる。

[0237] 図 1 に示すスクリー型押出機 5 は、上述した脱水工程及び乾燥工程に係る処理を行うように構成されている。なお、図 1 には好適な例としてスクリー型押出機 5 が図示されているが、脱水工程に係る処理を行う脱水機として遠心分離機やスクイザーなどを用いてもよく、乾燥工程に係る処理を行う乾燥機として熱風乾燥機、減圧乾燥機、エキスパンダー乾燥機、ニーダー型乾燥機などを用いてもよい。

[0238] スクリー型押出機 5 は、脱水工程及び乾燥工程を経て得られる乾燥ゴムを所定の形状に成形して排出するように構成されている。具体的には、スクリー型押出機 5 は、洗浄装置 4 で洗浄された含水クラムを脱水する脱水機としての機能を有する脱水バレル部 53 と、含水クラムを乾燥する乾燥機としての機能を有する乾燥バレル部 54 とを備えており、さらにスクリー型押出機 5 の下流側に含水クラムを成形する成形機能を有するダイ 59 を備えて構成されている。

[0239] 以下、図 2 を参照しながら、スクリー型押出機 5 の構成について説明する。図 2 は、図 1 で示したスクリー型押出機 5 として好適な一具体例の構成を示している。このスクリー型押出機 5 により、上述した脱水・乾燥工程を好適に行うことができる。

[0240] 図 2 に示すスクリー型押出機 5 は、バレルユニット 51 内に不図示の一对のスクリーを備えてなる二軸スクリー型の押出乾燥機である。スクリー型押出機 5 は、バレルユニット 51 内の一对のスクリーを回転駆動する駆動ユニット 50 を有する。駆動ユニット 50 は、バレルユニット 51 の上流端（図 2 で左端）に取り付けられている。また、スクリー型押出機 5 は、バレルユニット 51 の下流端（図 2 で右端）にダイ 59 を有する。

[0241] バレルユニット 51 は、上流側から下流側（図 2 で左側から右側）にわた

り、供給バレル部 5 2、脱水バレル部 5 3、乾燥バレル部 5 4 を有する。

[0242] 供給バレル部 5 2 は、2つの供給バレル、すなわち、第 1 の供給バレル 5 2 a 及び第 2 の供給バレル 5 2 b により構成されている。

[0243] また、脱水バレル部 5 3 は、3つの脱水バレル、すなわち、第 1 の脱水バレル 5 3 a、第 2 の脱水バレル 5 3 b 及び第 3 の脱水バレル 5 3 c により構成されている。

[0244] また、乾燥バレル部 5 4 は、8個の乾燥バレル、すなわち、第 1 の乾燥バレル 5 4 a、第 2 の乾燥バレル 5 4 b、第 3 の乾燥バレル 5 4 c、第 4 の乾燥バレル 5 4 d、第 5 の乾燥バレル 5 4 e、第 6 の乾燥バレル 5 4 f、第 7 の乾燥バレル 5 4 g、第 8 の乾燥バレル 5 4 h により構成されている。

[0245] このようにバレルユニット 5 1 は、分割された 13 個の各バレル 5 2 a ~ 5 2 b, 5 3 a ~ 5 3 c, 5 4 a ~ 5 4 h が上流側から下流側にわたり連結されて構成されている。

[0246] また、スクリー型押出機 5 は、上記各バレル 5 2 a ~ 5 2 b, 5 3 a ~ 5 3 c, 5 4 a ~ 5 4 h を個別に加熱して、各バレル 5 2 a ~ 5 2 b, 5 3 a ~ 5 3 c, 5 4 a ~ 5 4 h 内の含水クラムをそれぞれ所定温度に加熱する不図示の加熱手段を有する。加熱手段は、各バレル 5 2 a ~ 5 2 b, 5 3 a ~ 5 3 c, 5 4 a ~ 5 4 h に対応する数を備える。そのような加熱手段としては、例えば、各バレル 5 2 a ~ 5 2 b, 5 3 a ~ 5 3 c, 5 4 a ~ 5 4 h 内に形成されたスチーム流通ジャケットにスチーム供給手段から高温スチームを供給するなどの構成が採用されるが、これに限定はされない。また、スクリー型押出機 5 は、各バレル 5 2 a ~ 5 2 b, 5 3 a ~ 5 3 c, 5 4 a ~ 5 4 h に対応する各加熱手段の設定温度を制御する不図示の温度制御手段を有する。

[0247] なお、バレルユニット 5 1 における各バレル部 5 2、5 3、5 4 をそれぞれ構成する供給バレル、脱水バレル及び乾燥バレルの設置数は、図 2 に示す態様に限定されるものではなく、乾燥処理するアクリルゴムの含水クラムの含水量などに応じた数に設定することができる。

- [0248] 例えば、供給バレル部 5 2 の供給バレルの設置数は例えば 1 ～ 3 個とされる。また、脱水バレル部 5 3 の脱水バレルの設置数は、例えば 2 ～ 1 0 個が好ましく、3 ～ 6 個とすると、粘着性のアクリルゴムの含水クラムの脱水を効率よく行うことができるのでより好ましい。また、乾燥バレル部 5 4 の乾燥バレルの設置数は、例えば 2 ～ 1 0 個が好ましく、3 ～ 8 個であるとより好ましい。
- [0249] バレルユニット 5 1 内的一对のスクリューは、駆動ユニット 5 0 に格納されたモータなどの駆動手段によって回転駆動される。一对のスクリューはバレルユニット 5 1 内の上流側から下流側にわたって延在しており、回転駆動されることで、供給バレル部 5 2 に供給された含水クラムを混合しながら下流側に搬送することができるようになっている。一对のスクリューとしては、互いに山部と谷部とが噛み合わされる状態とされた二軸噛合型であることが好ましく、これにより、含水クラムの脱水効率及び乾燥効率を高めることができる。
- [0250] また、一对のスクリューの回転方向は、同方向でも異方向でもよいが、セルフクリーニングの性能面からは同方向に回転する形式のものが好ましい。一对のスクリューのスクリュー形状としては、特に限定されず、各バレル部 5 2、5 3、5 4 において必要とされる形状であればよく、特に限定されない。
- [0251] 供給バレル部 5 2 は、含水クラムをバレルユニット 5 1 内に供給する領域である。供給バレル部 5 2 の第 1 の供給バレル 5 2 a は、バレルユニット 5 1 内に含水クラムを供給するフィード口 5 5 を有する。
- [0252] 脱水バレル部 5 3 は、含水クラムから、凝固剤などが含まれる液体（セラム水）を分離し排出する領域である。
- [0253] 脱水バレル部 5 3 を構成する第 1 ～ 第 3 の脱水バレル 5 3 a ～ 5 3 c は、含水クラムの水分を外部に排出する脱水スリット 5 6 a、5 6 b、5 6 c をそれぞれ有する。各脱水スリット 5 6 a、5 6 b、5 6 c は、各脱水バレル 5 3 a ～ 5 3 c にそれぞれ複数形成されている。

- [0254] 各脱水スリット56a、56b、56cのスリット幅すなわち目開きは、使用条件に応じて適宜選択されればよく、通常で0.01～5mmとされ、含水クラムの損出が少なく、且つ含水クラムの脱水が効率的にできる点から、好ましくは0.1～1mmであり、0.2～0.6mmであればより好ましい。
- [0255] 脱水バレル部53の各脱水バレル53a～53cにおける含水クラムからの水分の除去は、それぞれの脱水スリット56a、56b、56cから液状で除去する場合と、蒸気状で除去する場合との二通りがある。本実施形態の脱水バレル部53においては、水分を液状で除去する場合を排水と定義し、蒸気状で除去する場合を排蒸気と定義して区別する。
- [0256] 脱水バレル部53においては、排水及び排蒸気を組み合わせることで、粘着性アクリルゴムの含水率を低下させることが効率よくできるので好適である。脱水バレル部53では、第1～第3の脱水バレル53a～53cのうち、どの脱水バレルで排水又は排蒸気を行うかは、使用目的に応じて適宜に設定すればよいが、通常製造されるアクリルゴム中の灰分量を少なくする場合は、排水を行う脱水バレルを多くするとよい。その場合、例えば図2に示すように、上流側の第1及び第2の脱水バレル53a、53bで排水を行い、下流側の第3の脱水バレル53cで排蒸気を行う。また、例えば脱水バレル部53が4つの脱水バレルを有する場合には、例えば上流側の3つの脱水バレルで排水を行い、下流側の1つの脱水バレルで排蒸気を行うといった態様が考えられる。一方、含水量を低減する場合には、排蒸気を行う脱水バレルを多くするとよい。
- [0257] 脱水バレル部53の設定温度は、上述の脱水・乾燥工程で述べたように、通常60～150℃、好ましくは70～140℃、より好ましくは80～130℃の範囲であり、排水状態で脱水する脱水バレルの設定温度は、通常60℃～120℃、好ましくは70～110℃、より好ましくは80～100℃であり、排蒸気状態で脱水する脱水バレルの設定温度は、通常100～150℃、好ましくは105～140℃、より好ましくは110～130℃の

範囲である。

- [0258] 乾燥バレル部54は、脱水後の含水クラムを減圧下で乾燥させる領域である。乾燥バレル部54を構成する第1～第8の乾燥バレル54a～54hのうち、第2の乾燥バレル54b、第4の乾燥バレル54d、第6の乾燥バレル54f及び第8の乾燥バレル54hは、脱気のためのベント口58a、58b、58c、58dをそれぞれ有する。各ベント口58a、58b、58c、58dには、不図示のベント配管がそれぞれ接続されている。
- [0259] 各ベント配管の末端には不図示の真空ポンプがそれぞれ接続されており、それら真空ポンプの作動により、乾燥バレル部54内が所定圧力に減圧されるようになっている。スクリー型押出機5は、それら真空ポンプの作動を制御して乾燥バレル部54内の減圧度を制御する図示せぬ圧力制御手段を有する。
- [0260] 乾燥バレル部54での減圧度は適宜選択されればよいが、上述したように、通常1～50kPa、好ましくは2～30kPa、より好ましくは3～20kPaに設定される。
- [0261] また、乾燥バレル部54内の設定温度は適宜選択されればよいが、上述したように、通常100～250℃、好ましくは110～200℃、より好ましくは120～180℃に設定される。
- [0262] 乾燥バレル部54を構成する各乾燥バレル54a～54hにおいては、全ての乾燥バレル54a～54h内の設定温度を近似した値にしてもよいし、異ならせてもよいが、上流側（脱水バレル部53側）の温度よりも下流側（ダイ59側）の温度の方を高温に設定すると、乾燥効率が向上するので好ましい。
- [0263] ダイ59は、バレルユニット51の下流端に配置される金型であり、所定のノズル形状の吐出口を有する。乾燥バレル部54で乾燥処理されたアクリルゴムは、ダイ59の吐出口を通過することで、所定のノズル形状に応じた形状に押出成形される。ダイ59を通過するアクリルゴムは、ダイ59のノズル形状に応じて、粒状、柱状、丸棒状、シート状など、種々の形状に成形

される。例えば、ダイ 5 9 の吐出口を略長形状とすることで、アクリルゴムをシート状に押出成形することができる。スクリーとダイ 5 9 との間には、ブレードプレートや金網を設けてもよいし、設けなくてもよい。

[0264] 本実施形態に係るスクリー型押出機 5 によれば、以下のようにして、原料のアクリルゴムの含水クラムがシート状の乾燥ゴムに押出成形される。

[0265] 洗浄工程を経て得られたアクリルゴムの含水クラムは、フィード口 5 5 から供給バレル部 5 2 に供給される。供給バレル部 5 2 に供給された含水クラムは、バレルユニット 5 1 内の一对のスクリーの回転により、供給バレル部 5 2 から脱水バレル部 5 3 に送られる。脱水バレル部 5 3 では、前述したように第 1 ～第 3 の脱水バレル 5 3 a ～ 5 3 c にそれぞれ設けられた脱水スリット 5 6 a、5 6 b、5 6 c から、含水クラムに含まれる水分の排水や排蒸気が行われて、含水クラムが脱水処理される。

[0266] 脱水バレル部 5 3 で脱水された含水クラムは、バレルユニット 5 1 内の一对のスクリーの回転により乾燥バレル部 5 4 に送られる。乾燥バレル部 5 4 に送られた含水クラムは可塑化混合されて融体となり、発熱して昇温しながら下流側へ運ばれる。そして、このアクリルゴムの融体中に含まれる水分が気化し、その水分（蒸気）が各ベント口 5 8 a、5 8 b、5 8 c、5 8 d にそれぞれ接続された不図示のベント配管を通じて外部へ排出される。

[0267] 上記のように乾燥バレル部 5 4 を通過することで含水クラムは乾燥処理されてアクリルゴムの融体となり、そのアクリルゴムはバレルユニット 5 1 内の一对のスクリーの回転によりダイ 5 9 に供給され、シート状の乾燥ゴムとしてダイ 5 9 から押し出される。

[0268] ここで、本実施形態に係るスクリー型押出機 5 の作業条件の一例を挙げる。

[0269] バレルユニット 5 1 内の一对のスクリーの回転数（N）は、諸条件に応じて適宜選択されればよく、通常で 10 ～ 1,000 rpm とされ、アクリルゴムベールの含水量とゲル量を効率よく低減できる点から、好ましくは 50 ～ 750 rpm、より好ましくは 100 ～ 500 rpm であり、120 ～

300rpmが最も好ましい。

[0270] また、アクリルゴムの押出量（Q）は、格別限定されないが、通常で100～1,500kg/hとされ、好ましくは300～1,200kg/h、より好ましくは400～1,000kg/hであり、500～800kg/hが最も好ましい。

[0271] また、アクリルゴムの押出量（Q）とスクリーンの回転数（N）との比（Q/N）は、格別限定されないが、通常で1～20とされ、好ましくは2～10、より好ましくは3～8であり、4～6が特に好ましい。

[0272] 図1に示す冷却装置6は、脱水機による脱水工程及び乾燥機による乾燥工程を経て得られた乾燥ゴムを冷却するように構成されている。冷却装置6による冷却方式としては、送風あるいは冷房下での空冷方式、水を吹き付ける水かけ方式、水中に浸漬する浸漬方式などを含む様々な方式を採用することが可能である。また、室温下に放置することで、乾燥ゴムを冷却するようにしてもよい。

[0273] 上述したように、ダイ59のノズル形状に応じて、スクリー型押出機5から排出された乾燥ゴムは、粒状、柱状、丸棒状、シート状など、種々の形状に押出成形される。以下、図3を参照しながら、冷却装置6の一例として、シート状に成形されたシート状乾燥ゴム10を冷却する搬送式冷却装置60について説明する。

[0274] 図3は、図1で示した冷却装置6として好適な搬送式冷却装置60の構成を示している。図3に示す搬送式冷却装置60は、スクリー型押出機5のダイ59の吐出口から排出されたシート状乾燥ゴム10を搬送しながら、空冷方式によって冷却するよう構成されている。この搬送式冷却装置60を用いることで、スクリー型押出機5から排出されたシート状乾燥ゴムを好適に冷却することができる。

[0275] 図3に示す搬送式冷却装置60は、例えば、図2に示したスクリー型押出機5のダイ59に直結するか、又はダイ59の近傍に設置して使用される。

- [0276] 搬送式冷却装置60は、スクリー型押出機5のダイ59から排出されるシート状乾燥ゴム10を図3中矢印A方向に搬送するコンベア61と、コンベア61上のシート状乾燥ゴム10に冷風を吹き付ける冷却手段65とを有する。
- [0277] コンベア61は、ローラ62、63と、これらローラ62、63に巻架され、シート状乾燥ゴム10がその上に載せられるコンベアベルト64とを有する。コンベア61は、コンベアベルト64上にスクリー型押出機5のダイ59から排出されたシート状乾燥ゴム10を連続して下流側（図3で右側）に搬送するよう構成されている。
- [0278] 冷却手段65は、特に限定されないが、例えば、不図示の冷却風発生手段から送られてくる冷却風をコンベアベルト64上のシート状乾燥ゴム10の表面に吹き付けることができるような構成を有するものなどが挙げられる。
- [0279] 搬送式冷却装置60のコンベア61及び冷却手段65の長さ（冷却風の吹き付けが可能な部分の長さ）L1は、特に限定されないが、例えば10～100mであり、好ましくは20～50mである。また、搬送式冷却装置60におけるシート状乾燥ゴム10の搬送速度は、コンベア61及び冷却手段65の長さL1、スクリー型押出機5のダイ59から排出されるシート状乾燥ゴム10の排出速度、目標とする冷却速度や冷却時間などに応じて適宜調整すればよいが、例えば10～100m/hであり、より好ましくは15～70m/hである。
- [0280] 図3に示す搬送式冷却装置60によれば、スクリー型押出機5のダイ59から排出されるシート状乾燥ゴム10をコンベア61にて搬送しつつ、シート状乾燥ゴム10に対し冷却手段65から冷却風を吹き付けることにより、シート状乾燥ゴム10の冷却が行われる。
- [0281] なお、搬送式冷却装置60としては、図3に示すような1つのコンベア61及び1つの冷却手段65を備える構成に特に限定されず、2つ以上のコンベア61と、これに対応する2つ以上の冷却手段65とを備えるような構成としてもよい。その場合には、2つ以上のコンベア61及び冷却手段65の

それぞれの総合長さを上記範囲とすればよい。

[0282] 図1に示すベール化装置7は、スクリー型押出機5から押出成形され、さらに冷却装置6で冷却された乾燥ゴムを加工して、一塊のブロックであるベールを製造するよう構成されている。上述したように、スクリー型押出機5は、乾燥ゴムを粒状、柱状、丸棒状、シート状など、種々の形状に押出成形することが可能であり、ベール化装置7は、このように種々の形状に成形された乾燥ゴムをベール化するよう構成されている。ベール化装置7によって製造されるアクリルゴムベールの重さや形状などは特に限定されないが、例えば約20kgの略直方体形状のアクリルゴムベールが製造される。

[0283] ベール化装置7は、例えばベラーを備え、冷却された乾燥ゴムをベラーにより圧縮することでアクリルゴムベールを製造してもよい。

[0284] また、スクリー型押出機5によってシート状乾燥ゴム10を製造した場合には、シート状乾燥ゴム10を積層したアクリルゴムベールを製造してもよい。例えば、図3に示す搬送式冷却装置60の下流側に配置されるベール化装置7に、シート状乾燥ゴム10を切断するカッティング機構が設けられていてもよい。具体的には、ベール化装置7のカッティング機構は、例えば、冷却されたシート状乾燥ゴム10を連続的に所定の間隔で切断して、所定の大きさのカットシート状乾燥ゴム16に加工するよう構成されている。カッティング機構により所定の大きさに切断されたカットシート状乾燥ゴム16を複数枚積層することで、カットシート状乾燥ゴム16を積層したアクリルゴムベールを製造することができる。

[0285] カットシート状乾燥ゴム16を積層したアクリルゴムベールを製造する場合には、例えば40℃以上のカットシート状乾燥ゴム16を積層することが好ましい。40℃以上のカットシート状乾燥ゴム16を積層することで、更なる冷却及び自重による圧縮によって良好な空気抜けが実現される。

実施例

[0286] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。なお、各例中の「部」、「%」及び「比」は、特に断りのない限り、重

量基準である。各種の物性については、以下の方法に従って評価した。

[0287] [単量体組成]

アクリルゴムにおける単量体組成に関して、アクリルゴム中の各単量体単位の単量体構成は $^1\text{H-NMR}$ で確認し、アクリルゴム中に反応性基の活性が残存していること及びその各反応性基含有量は下記試験法で確認した。

[0288] また、各単量体単位のアクリルゴム中の含有割合は、各単量体の重合反応に用いた使用量及び重合転化率から算出した。具体的には、重合反応は乳化重合反応でその重合転化率は、未反応の単量体がいずれも確認できない略100%であったことから、各単量体単位の含有割合を各単量体の使用量と同一とした。

[0289] [反応性基含有量]

アクリルゴムの反応性基の含有量は、下記方法によりアクリルゴムベール中の含有量を測定した。

(1) カルボキシル基量は、アクリルゴムベールをアセトンに溶解し水酸化カリウム溶液で電位差滴定を行うことにより算出した。

(2) エポキシ基量は、アクリルゴムベールをメチルエチルケトンに溶解し、それに規定量の塩酸を加えてエポキシ基と反応させ、残留した塩酸量を水酸化カリウムで滴定することにより算出した。

(3) 塩素量は、アクリルゴムベールを燃焼フラスコ中で完全燃焼させ、発生する塩素を水に吸収させ硝酸銀で滴定することにより算出した。

[0290] [灰分量]

アクリルゴムベール中に含まれる灰分量(%)は、JIS K6228 A法に準じて測定した。

[0291] [灰分成分量]

アクリルゴムベール灰分中の各成分量(ppm)は、上記の灰分量測定の際に採取した灰分を $\Phi 20\text{mm}$ の滴定濾紙に圧着し、ZSX Primus (Rigaku社製)を用いてXRF測定した。

[0292] [ゲル量]

アクリルゴムベールのゲル量（％）は、メチルエチルケトンに対する不溶解分の量であり、以下の方法により求めた。

[0293] アクリルゴムベール 0.2 g 程度を秤量（X g）し、100 ml メチルエチルケトンに浸漬させて室温で 24 時間放置後、80 メッシュ金網を用いてメチルエチルケトンに対する不溶解分を濾別した濾液、すなわち、メチルエチルケトンに溶解するゴム成分のみが溶解した濾液を蒸発乾燥固化させた乾燥固形分（Y g）を秤量し、下式により算出した。

$$\text{ゲル量（％）} = 100 \times (X - Y) / X$$

[0294] [比重]

アクリルゴムベールの比重は、JIS K 6268 架橋ゴム－密度測定の A 法に準じて測定した。

[0295] [ガラス転移温度（T_g）]

アクリルゴムのガラス転移温度（T_g）は、示差走査型熱量計（DSC、製品名「X-DSC7000」、日立ハイテクサイエンス社製）を用いて測定した。

[0296] [pH]

アクリルゴムベールの pH は、6 g（±0.05 g）のアクリルゴムベールをテトラヒドロフラン 100 g で溶解後、蒸留水 2.0 ml を添加し完全に溶解したことを確認後に pH 電極で測定した。

[0297] [含水量]

アクリルゴムベールの含水量（％）は、JIS K 6238-1：オープン A（揮発分測定）法に準じて測定した。

[0298] [分子量及び分子量分布]

アクリルゴムの重量平均分子量（M_w）及び分子量分布（M_z/M_w）は、溶媒としてジメチルホルムアミドに塩化リチウムが 0.05 mol/L、37% 濃塩酸が 0.01% の濃度でそれぞれ添加された溶液を用いた、GPC-MALS 法により測定される絶対分子量及び絶対分子量分布である。具体的には、GPC（Gel Permeation Chromatogr

a p h y) 装置に多角度レーザ光散乱光度計 (M A L S) 及び示差屈折率計 (R I) を組み入れ、G P C 装置でサイズ分別された分子鎖溶液の光散乱強度及び屈折率差を、溶出時間を追って測定することにより、溶質の分子量とその含有率を順次計算し求めた。G P C 装置による測定条件及び測定方法は、以下のとおりである。

カラム：T S K g e l α -M 2 本 (ϕ 7. 8 m m $\times$ 3 0 c m、東ソー社製)

カラム温度：4 0 $^{\circ}$ C

流速：0. 8 m l / m m

試料調整：試料 1 0 m g に溶媒 5 m l を加え、室温で緩やかに攪拌した (溶解を視認)。その後 0. 5 μ m フィルターを用いてろ過を行った。

[0299] [複素粘性率]

アクリルゴムベールの複素粘性率 η は、動的粘弾性測定装置「ラバープロセスアナライザ R P A - 2 0 0 0」(アルファテクノロジー社製) を用いて、歪み 4 7 3 %、1 H z にて温度分散 (4 0 $\sim$ 1 2 0 $^{\circ}$ C) を測定し、各温度における複素粘性率 η を求めた。ここでは、上述の動的粘弾性のうち 6 0 $^{\circ}$ C における動的粘弾性を複素粘性率 η (6 0 $^{\circ}$ C) とし、1 0 0 $^{\circ}$ C における動的粘弾性を複素粘性率 η (1 0 0 $^{\circ}$ C) として、 η (1 0 0 $^{\circ}$ C) / η (6 0 $^{\circ}$ C)、 η (6 0 $^{\circ}$ C) / η (1 0 0 $^{\circ}$ C) の値を算出した。

[0300] [ムーニー粘度 (M L 1 + 4, 1 0 0 $^{\circ}$ C)]

アクリルゴムベールのムーニー粘度 (M L 1 + 4, 1 0 0 $^{\circ}$ C) は、J I S K 6 3 0 0 の未架橋ゴム物理試験法に従って測定した。

[0301] [ゲル量のバラツキ性評価]

ゴム試料のゲル量のバラツキ評価は、ゴム試料 2 0 部 (2 0 k g) から任意に選択した 2 0 点のゲル量を測定し、下記基準に基づき評価した。

◎：測定した 2 0 点のゲル量の平均値を算出し、平均値 $\pm$ 3 の範囲内に測定した 2 0 点全てが入っているもの

○：測定した 2 0 点のゲル量の平均値を算出し、平均値 $\pm$ 5 の範囲内に測

定した20点全てが入っていたもの（平均値±3の範囲では測定した20点のうち1点でも外れてしまうが、平均値±5の範囲内には20点全てが入るもの）

×：測定した20点のゲル量の平均値を算出し、平均値±5の範囲から測定した20点のうち1点でも外れたもの

[0302] [加工性評価]

ゴム試料の加工性は、ゴム試料を50℃に加温されたバンバリーミキサーに投入し1分間素練り後、表1記載のゴム混合物配合の配合剤Aを投入して1段目のゴム混合物が一体化して最大トルク値を示すまでの時間、すなわちBIT (Black Incorporation Time) を測定し、比較例1を100とする指数で評価した（指数が小さいほど加工性に優れる）。

[0303] [耐水性評価]

ゴム試料の耐水性は、JIS K6258に準拠してゴム試料の架橋物を温度85℃蒸留水中に100時間浸漬させて浸漬試験を行い、浸漬前後の体積変化率を下記式に従って算出し、比較例1を100とする指数で評価した（指数が小さいほど耐水性に優れる）。

浸漬前後の体積変化率(%) = ((浸漬後の試験片体積 - 浸漬前の試験片体積) / 浸漬前の試験片体積) × 100

[0304] [常態物性評価]

ゴム試料の常態物性は、JIS K6251に従いゴム試料のゴム架橋物を破断強度、100%引張応力及び破断伸びを測定し以下の基準で評価した。

(1) 破断強度は、10MPa以上を◎、10MPa未満を×として評価した。

(2) 100%引張応力は、5MPa以上を◎、5MPa未満を×として評価した。

(3) 破断伸びは、150%以上を◎、150%未満を×として評価した。

[0305] [実施例 1]

ホモミキサーを備えた混合容器に、純水 46 部、アクリル酸エチル 74.5 部、アクリル酸 *n*-ブチル 17 部、アクリル酸メトキシエチル 7 部、及びフマル酸モノ *n*-ブチル 1.5 部、及び乳化剤としてオクチルオキシジオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩 1.8 部を仕込み攪拌して単量体エマルジョンを得た。

[0306] 次に、温度計、攪拌装置を備えた重合反応槽に、純水 170 部及び上記で得られた単量体エマルジョン 3 部を投入し、窒素気流下で 12℃まで冷却した。次に、重合反応槽中に、単量体エマルジョンの残部、硫酸第一鉄 0.0033 部、アスコルビン酸ナトリウム 0.264 部、及び過硫酸カリウム 0.22 部を 3 時間かけて連続的に滴下した。その後、重合反応内の温度を 23℃に保った状態にて反応を継続し、重合転化率が略 100%に達したことを確認し、重合停止剤としてのハイドロキノンを追加して重合反応を停止し乳化重合液を得た。

[0307] 温度計と攪拌装置を備えた凝固槽で、80℃に加温した激しく攪拌（600 回転：周速 3.1 m/s）した 2%硫酸マグネシウム水溶液（凝固液）中に、上記老化防止剤が添加された乳化重合液を 80℃に加温して連続的に添加して重合体を凝固させ濾別して含水クラムを得た。

[0308] 次に、凝固槽内に 194 部の温水（70℃）を追加して 15 分間攪拌した後水分を排出させ、再度 194 部の温水（70℃）を追加して 15 分間攪拌して含水クラムの洗浄を行った。洗浄した含水クラム（含水クラム温度 65℃）をスクリー型押出機に供給し、脱水・乾燥して幅 300 mm で厚さ 10 mm のシート状乾燥ゴムを押し出した。次に、スクリー型押出機に直結して設けた搬送式冷却装置を用いて、シート状乾燥ゴムを冷却速度 200℃/h r で冷却した。

[0309] なお、本実施例 1 で用いたスクリー型押出機は、1 つの供給バレル、3 つの脱水バレル（第 1～第 3 の脱水バレル）、5 つの乾燥バレル（第 1～第 5 の乾燥バレル）で構成されている。第 1 及び第 2 の脱水バレルは排水を行

い、第3の脱水バレルは排蒸気を行うようになっている。スクリー型押出機の操業条件は、以下のとおりとした。

[0310] 含水量：

- ・第2の脱水バレルでの排水後の含水クラムの含水量：20%
- ・第3の脱水バレルでの排蒸気後の含水クラムの含水量：10%
- ・第5の乾燥バレルでの乾燥後の含水クラムの含水量：0.4%

ゴム温度：

- ・第1の供給バレルに供給する含水クラムの温度：65℃
- ・スクリー型押出機から排出されるゴムの温度：140℃

各バレルの設定温度：

- ・第1の脱水バレル：90℃
- ・第2の脱水バレル：100℃
- ・第3の脱水バレル：120℃
- ・第1の乾燥バレル：120℃
- ・第2の乾燥バレル：130℃
- ・第3の乾燥バレル：140℃
- ・第4の乾燥バレル：160℃
- ・第5の乾燥バレル：180℃

運転条件：

- ・バレルユニット内のスクリーの直径（D）：132mm
- ・バレルユニット内のスクリーの全長（L）：4620mm
- ・ L/D ：35
- ・バレルユニット内のスクリーの回転数：135rpm
- ・ダイからのゴムの押出量：700kg/hr
- ・ダイの樹脂圧：2MPa

[0311] 押し出されたシート状乾燥ゴムを、50℃まで冷却してからカッターで切断して、40℃以下にならない内に20部（20kg）になるように積層してアクリルゴムベール（A）を得た。得られたアクリルゴムベール（A）の

反応性基含有量、灰分量、灰分成分量、比重、ゲル量、ガラス転移温度（ T_g ）、pH、老化防止剤含有量、含水量、分子量、分子量分布及び複素粘性率を測定しそれらの結果を表2に示した。また、アクリルゴムベール（A）のゲル量のバラツキ性を評価してその結果を表2に示した。

[0312] 次に、バンバリーミキサーを用いて、アクリルゴムベール（A）100部と表1記載の「配合1」の配合剤Aを投入して、50℃で5分間混合した。このときのB1Tを測定してアクリルゴムベールの加工性を評価しその結果を表2に示した。

[0313] 次に、得られた混合物を50℃のロールに移して、表1記載の「配合1」の配合剤Bを配合し混合してゴム混合物を得た。

[0314] [表1]

配合（部）		配合1	配合2	配合3	配合4
配合剤 A	ポリマー/ベール	100	100	100	100
	シート3(HAF) ※1	60	60	60	60
	ステアリン酸	1	1	1	1
	エステル系ワックス	1	1	1	1
	ノクラックCD ※2	2	2	2	2
配合剤 B	ヘキサメチレンジアミンカーバメイト	0.5	0.6	-	-
	レノグラン®XLA-60 ※3 (活性アミンと遅延剤の合成混合物)	2	2	-	-
	安息香酸アンモニウム	-	-	1.5	-
	NSソーブ [®] (半硬化牛脂脂肪酸ソーダ石けん)	-	-	-	3
	ノサルSK-1(ステアリン酸主成分)	-	-	-	0.5
	サルファックスPMC(硫黄分:97.5%)	-	-	-	0.3

※1: 表中のシート3(HAF)は、カーボンブラック(東海カーボン社製)である。

※2: 表中のノクラックCDは、4,4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン: 大内新興社製)である。

※3: 表中のレノグランXLA-60は、加硫促進剤(ランクセス社製)である。

[0315] 得られたゴム混合物を、縦15cm、横15cm、深さ0.2cmの金型に入れ、プレス圧10MPaで加圧しながら180℃で10分間プレスすることにより一次架橋し、次に、得られた一次架橋物を、ギヤー式オーブンに

て、更に180℃、2時間の条件で加熱して二次架橋させることにより、シート状のゴム架橋物を得た。そして、得られたシート状のゴム架橋物から3cm×2cm×0.2cmの試験片を切り取り耐水性評価及び常態物性を評価してそれらの結果を表2に示した。

[0316] [実施例2]

単量体成分を、アクリル酸エチル4.5部、アクリル酸n-ブチル64.5部、アクリル酸メトキシエチル29.5部及びフマル酸モノn-ブチル1.5部に、乳化剤をノニルフェニルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩に変更する以外は実施例1と同様に行いアクリルゴムベール(B)を得て各特性を評価した。それらの結果を表2に示した。

[0317] [実施例3]

単量体成分を、アクリル酸エチル48.25部、アクリル酸n-ブチル50部及びフマル酸モノn-ブチル1.75部に、乳化剤をトリデシルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩に変更する以外は実施例1と同様に行いアクリルゴムベール(C)を得て各特性(配合剤を「配合2」に変更して)を評価した。それらの結果を表2に示した。

[0318] [実施例4]

スクリー型押出機の第1脱水バレルの温度を100℃、第2の脱水バレルの温度を120℃に変えて第1の脱水バレルのみで排水を行うようにし、且つ、第1の脱水バレルでの排水後の含水クラムの含水量を30%に変更する以外は実施例3と同様に行いアクリルゴムベール(D)を得て各特性を評価した。それらの結果を表2に示した。

[0319] [実施例5]

単量体成分を、アクリル酸エチル28部、アクリル酸n-ブチル38部、アクリル酸メトキシエチル27部、アクリロニトリル5部及びアリルグリシジルエーテル2部に変更する以外は実施例4と同様に行いアクリルゴムベール(E)を得て各特性(配合剤を「配合3」に変更して)を評価した。それらの結果を表2に示した。

[0320] [実施例 6]

単量体成分を、アクリル酸エチル 4.2 部、アクリル酸 *n*-ブチル 3.5 部、アクリル酸メトキシエチル 2.0 部、アクリロニトリル 1.5 部及びクロロ酢酸ビニル 1.3 部に変更する以外は実施例 4 と同様に行いアクリルゴムベール (F) を得て各特性 (配合剤を「配合 4」に変更して) を評価した。それらの結果を表 2 に示した。

[0321] [比較例 1]

ホモミキサーを備えた混合容器に、純水 4.6 部、アクリル酸エチル 4.2 部、アクリル酸 *n*-ブチル 3.5 部、アクリル酸メトキシエチル 2.0 部、アクリロニトリル 1.5 部、クロロ酢酸ビニル 1.3 部、乳化剤としてラウリル硫酸ナトリウム 0.709 部及びポリオキシエチレンドデシルエーテル (分子量 1500) 1.82 部を仕込み攪拌して単量体エマルジョンを得た。

[0322] 次に、温度計、攪拌装置を備えた重合反応槽に、純水 170 部及び上記で得られた単量体エマルジョン 3 部を投入し、窒素気流下で 12℃まで冷却した。次に、重合反応槽中に、単量体エマルジョンの残部、硫酸第一鉄 0.0033 部、アスコルビン酸ナトリウム 0.264 部、及び過硫酸カリウム 0.22 部を 3 時間かけて連続的に滴下した。その後、重合反応内の温度を 23℃に保った状態にて反応を継続し、重合転化率が略 100%に達したことを確認し、重合停止剤としてのハイドロキノンを追加して重合反応を停止し乳化重合液を得た。

[0323] 次に、老化防止剤を追加した乳化重合液を 80℃に加温した後、乳化重合液 (回転数 100 rpm、周速 0.5 m/s) に 0.7%硫酸ナトリウム水溶液 (凝固液) を連続的に添加して重合体を凝固させ濾別して含水クラムを得た。得られた含水クラム 100 部に対し、工業用水 194 部を追加し、25℃、5 分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出する含水クラムの洗浄を 4 回行い、次に、pH 3 の硫酸水溶液 194 部を追加して 25℃で 5 分間攪拌した後、凝固槽から水分を排出させて酸洗浄を 1 回行った後、純水 194 部を追加して純水洗浄を 1 回行った後に、160℃の熱風乾燥機で乾燥させて含

水量 0.4 重量%のクラム状アクリルゴム（G）を得た。得られたクラム状アクリルゴム（G）の各特性を評価して表 2 に示した。

[0324]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
アクリルゴムパールまたはクラムの種類	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
反応性基種類	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	カルボキシル基	エポキシ基	塩素	塩素
反応性基含有量(%)	0.31	0.31	0.35	0.34	0.37	0.27	0.27
アクリルゴムの単量体組成(%)							
アクリル酸エチル	74.5	4.5	48.25	48.25	28	42.2	42.2
アクリル酸n-ブチル	17	64.5	50	50	38	35	35
アクリル酸メトキシエチル	7	29.5	-	-	27	20	20
アクリロニトリル	-	-	-	-	5	1.5	1.5
フマル酸モノn-ブチル	1.5	1.5	1.75	1.75	-	-	-
アリルグリシジルエーテル	-	-	-	-	2	-	-
クロロ酢酸ビニル	-	-	-	-	-	1.3	1.3
乳化剤(部)							
オクチルオキシオキシエチレンリン酸エステルNa塩	1.8	-	-	-	-	-	-
ノニルフェニルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルNa塩	-	1.8	-	-	-	-	-
トリデシルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルNa塩	-	-	1.8	1.8	1.8	1.8	-
ラウリル硫酸Na塩	-	-	-	-	-	-	0.709
ホトリオキシエチレントリデシルエーテル	-	-	-	-	-	-	1.82
凝固工程							
凝固剤	MgSO ₄	MgSO ₄	MgSO ₄	MgSO ₄	MgSO ₄	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄
凝固剤濃度(%)	2	2	2	2	2	2	0.7
添加方法※	Lx ↓	Lx ↓	Lx ↓	Lx ↓	Lx ↓	Lx ↓	Coa ↓
攪拌数(rpm)	600	600	600	600	600	600	100
周速(m/s)	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	0.5
洗浄工程							
水温度(°C)	70	70	70	70	70	70	25
洗浄回数	2	2	2	2	2	2	4+1+1
脱水工程							
脱水(排水)後含水量(%)	有り	有り	有り	有り	有り	有り	無し
乾燥工程	押出機	押出機	押出機	押出機	押出機	押出機	熱風乾燥
製品形状	パール	パール	パール	パール	パール	パール	クラム
アクリルゴムパールまたはクラムの灰分特性							
灰分量(%)	0.112	0.110	0.092	0.169	0.171	0.168	0.285
灰分成分量							
P(ppm)	511	644	520	890	862	865	15
Mg(ppm)	348	360	273	561	599	601	10
Na(ppm)	66	44	28	99	76	66	1390
Ca(ppm)	5	4	7	9	5	6	20
S(ppm)	4	3	21	56	59	63	1200
Mg+P(灰分中%)	77	91	86	86	85	87	1
Mg/P(比)	0.68	0.56	0.53	0.63	0.69	0.69	0.67
アクリルゴムパールまたはクラムの特性値							
比重	1.138	1.142	1.178	1.1342	1.158	1.098	0.713
ゲル量(%)	1.2	1.8	2.1	1.5	3.7	2.2	70.5
T _g (°C)	-20	-39	-28	-28	-25	-28	-29
pH	4.7	5	4.5	4.8	5	4.8	3.1
老化防止剤含有量(%)	0.95	0.96	0.96	0.96	0.95	0.96	0.94
含水量(%)	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4
Mw/1000	1610	1380	1450	1450	1410	1520	1480
Mz/Mw	1.8	1.69	1.79	1.79	1.68	1.75	1.74
η(100°C)(Pa・s)	3053	3124	3150	3150	2989	3081	2990
η(60°C)(Pa・s)	3689	3360	3620	3620	3672	3520	3380
粘度比 η(100°C)/η(60°C)	0.83	0.93	0.87	0.87	0.84	0.88	0.86
アクリルゴムパールまたはクラムの特性評価							
ハツキ性(ゲル)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
加工性試験(50°C) BIT(指数)	22	21	23	28	26	26	100
耐水性試験(85°C×100hr) 体積変化率(指数)	3	3	2	7	5	10	100
常態物性評価							
破断強度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
100%引張応力	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
破断伸び	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

※表中Lx ↓は乳化重合液を凝固剤溶液中に添加したことを示し、Coa ↓は凝固剤溶液を乳化重合液中に添加したことを示す。

[0325] 表2から、本発明の（メタ）アクリル酸エステルを主成分とする重量平均分子量（ M_w ）が1,000,000～5,000,000で z 平均分子量（ M_z ）と重量平均分子量（ M_w ）との比（ M_z/M_w ）が1.3以上であるアクリルゴムからなり、メチルエチルケトン不溶解なゲル量が50重量%以下のアクリルゴムベール（A）～（F）は、強度特性を含む常態物性を損ねずに加工性を高度に向上させていることがわかる（実施例1～6と比較例1との比較）。

[0326] 表2からは、本願実施例及び比較例の条件で製造したアクリルゴムベール（A）～（F）及びクラム状アクリルゴム（G）は、GPC-MALSで測定された絶対分子量の重量平均分子量（ M_w ）が100万を超え、且つ、GPC-MALSで測定された高分子量領域を重視した絶対分子量分布の z 平均分子量（ M_z ）と重量平均分子量（ M_w ）との比（ M_z/M_w ）が1.3を遥かに超えて大きいため、破断強度を含めた常態物性に優れ、本発明のアクリルゴムベールの強度を維持し作業性に優れていることがわかる（実施例1～6及び比較例1）。しかしながら、表2からは、クラム状アクリルゴム（G）は、強度特性を含めた常態物性に優れるもののゲル量がバラツキ、また、加工性や耐水性が十分でないことがわかる（比較例1）。

[0327] メチルエチルケトン不溶解分のゲル量のバラツキ性については、任意に選択した20点のゲル量を測定し、平均値±3の範囲内に測定した20点全ての測定値が入っているか否か、あるいは平均値±5の範囲内に20点全ての測定値が入っているか否かで判断したが、本発明のアクリルゴムベール（A）～（F）は、クラム状アクリルゴム（G）と比べて圧倒的にバラツキ性に優れ、ベール内でのゲル量のバラツキが少ないことがわかる（実施例1～6と比較例1との比較）。メチルエチルケトン不溶解分のゲル量は、バンバリーなどの加工性に直接影響して、これが変化するとゴム混合物及びゴム架橋物の諸物性がバラツク結果として諸物性を悪化させてしまうので好ましくない。それに対して、本発明のアクリルゴムベール（A）～（F）は、メチル

エチルケトン不溶解分のゲル量のバラツキがなく、安定したゴム混合物やゴム架橋物を与えることができ好適である。

[0328] 加工性については、本発明では強度特性を上げるために乳化重合の重合転化率を高めているが、重合転化率を上げていくと急激にメチルエチルケトン不溶解分のゲル量が増加しアクリルゴムの加工性を悪化させてしまったが、スクリー型押出機内で実施的に水分が無い状態（含水量1%未満）まで乾燥させ熔融混練されることで急増したメチルエチルケトン不溶解分のゲルが消失し、アクリルゴムベールの加工性と強度を高度にバランスされていることがわかる（実施例1～6と比較例1との比較）。

[0329] 耐水性については、表2から、本発明のアクリルゴムベール（A）～（F）がクラム状アクリルゴム（G）に比べて圧倒的に優れていることがわかる（実施例1～6と比較例1との比較）。これは、脱水工程で含水クラムから水分を特定含水量まで絞り出したことでアクリルゴムベール中の灰分量を低減させたこと、及び、乳化剤としてリン酸エステル塩を用い且つ凝固剤としてマグネシウム塩を用いた時のアクリルゴムベールに残存する灰分がマグネシウムとリンの含有量が多く且つ両者が特定比率であるときに耐水性に殆ど影響しないことによりアクリルゴムベール（A）～（F）の耐水性を格段に向上させ、強度特性含む常態物性及び加工性とも高度にバランスされていることがわかる（実施例1～6）。

[0330] 表2からは、また、本発明のアクリルゴムベール（A）～（F）とクラム状のアクリルゴム（G）とでは、「比重」が大きく相違していることがわかるが、これ（比重）はクラム状アクリルゴム（G）を製造する凝固方法及び熱風乾燥方法などでは簡単に上げることはできなかったが、本願課題達成のために高分子量を得る乳化重合で増大してしまったメチルエチルケトン不溶解分のゲル量がスクリー型押出機の乾燥で消失できることがわかるとともに、スクリー押出機のシート状乾燥ゴムを押し出すこと及びシート状乾燥ゴムの切断積層条件を検討することで空気を含まない比重が大きなアクリルゴムベールが得られることを見出している。この比重が大きく空気を含まな

くなったことによる効果は、本願課題とは相違するので示していないが、保存安定性が高度に改良され、結果として本発明のアクリルゴムベール（A）～（F）は、強度特性、加工性及び耐水性が優れるばかりか保存安定性にも高度に優れていた。

[0331] 表2から、更に、反応性基量、比重、ゲル量、ガラス転移温度（ T_g ）、 pH 、含水量、重量平均分子量（ M_w ）、 z 平均分子量（ M_z ）と重量平均分子量（ M_w ）との比（ M_z/M_w ）、 100°C における複素粘性率 η （ 100°C ）、 60°C における複素粘性率 η （ 60°C ）、 100°C と 60°C における複素粘性率の比（ $\eta_{100^\circ\text{C}}/\eta_{60^\circ\text{C}}$ ）が特定範囲にあるアクリルゴムベール（A）～（F）は、強度特性と加工性が格段に優れ、且つメチルエチルケトン不溶解分のゲル量のバラツキ性や耐水性にも優れていることがわかる（実施例1～6）。

[0332] [比較例2]

乳化剤をトリデシルオキシヘキサオキシエチレンリン酸エステルナトリウム塩1.8部及び凝固剤を硫酸マグネシウムに変更する以外は比較例1と同様に行いクラム状アクリルゴム（H）を得た。クラム状アクリルゴム（H）の灰分量を測定すると、1%を大きく超えており乳化剤としてリン酸エステル塩及び凝固剤として硫酸マグネシウムを使用した場合の灰分は洗浄だけでは十分に除去できていないことが分かった。クラム状アクリルゴム（H）のゲル量バラツキ、加工性、耐水性及び常態物性を評価すると、ゲル量バラツキ「×」、加工性「100」、耐水性「400」、破断強度「◎」、100%応力「◎」、破断伸び「◎」と強度特性含む常態物性には優れるもののゲル量バラツキ性と加工性に劣り、特に耐水性に劣っていた。一方、本発明のアクリルゴムベール（A）～（F）は、特定の凝固方法、特定の凝固剤濃度及び攪拌速度を速くすることで洗浄及び脱水で灰分を除去しやすい含水クラムを生成させ、且つ、温水で洗浄後に脱水することで大きく灰分量を低減させ耐水性を格段に改善していることがわかった。

符号の説明

- [0333] 1 アクリルゴム製造システム
- 3 凝固装置
- 4 洗浄装置
- 5 スクリュー型押出機
- 6 冷却装置
- 7 ベール化装置

請求の範囲

- [請求項1] (メタ) アクリル酸エステルを主成分とする重量平均分子量 (M_w) が 1, 000, 000 ~ 5, 000, 000 で z 平均分子量 (M_z) と重量平均分子量 (M_w) との比 (M_z/M_w) が 1.3 以上であるアクリルゴムからなり、メチルエチルケトン不溶解なゲル量が 50 重量%以下のアクリルゴムベール。
- [請求項2] メチルエチルケトン不溶解分のゲル量が、20 重量%以下である請求項 1 に記載のアクリルゴムベール。
- [請求項3] アクリルゴムベールのメチルエチルケトン不溶解分のゲル量を任意に 20 点測定したときの値が、(平均値 - 5) ~ (平均値 + 5) 重量%の範囲内に測定した 20 点全てが入る請求項 1 又は 2 に記載のアクリルゴムベール。
- [請求項4] 60℃における複素粘性率 ($[\eta]$ 60℃) が、15, 000 Pa · s 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。
- [請求項5] 100℃における複素粘性率 ($[\eta]$ 100℃) と 60℃における複素粘性率 ($[\eta]$ 60℃) との比 ($[\eta]$ 100℃ / $[\eta]$ 60℃) が、0.5 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。
- [請求項6] 100℃における複素粘性率 ($[\eta]$ 100℃) と 60℃における複素粘性率 ($[\eta]$ 60℃) との比 ($[\eta]$ 100℃ / $[\eta]$ 60℃) が、0.8 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。
- [請求項7] 比重が、0.7 ~ 1.5 の範囲である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。
- [請求項8] 比重が、0.8 ~ 1.4 の範囲である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベール。
- [請求項9] pH が、6 以下である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のアクリル

ルゴムベール。

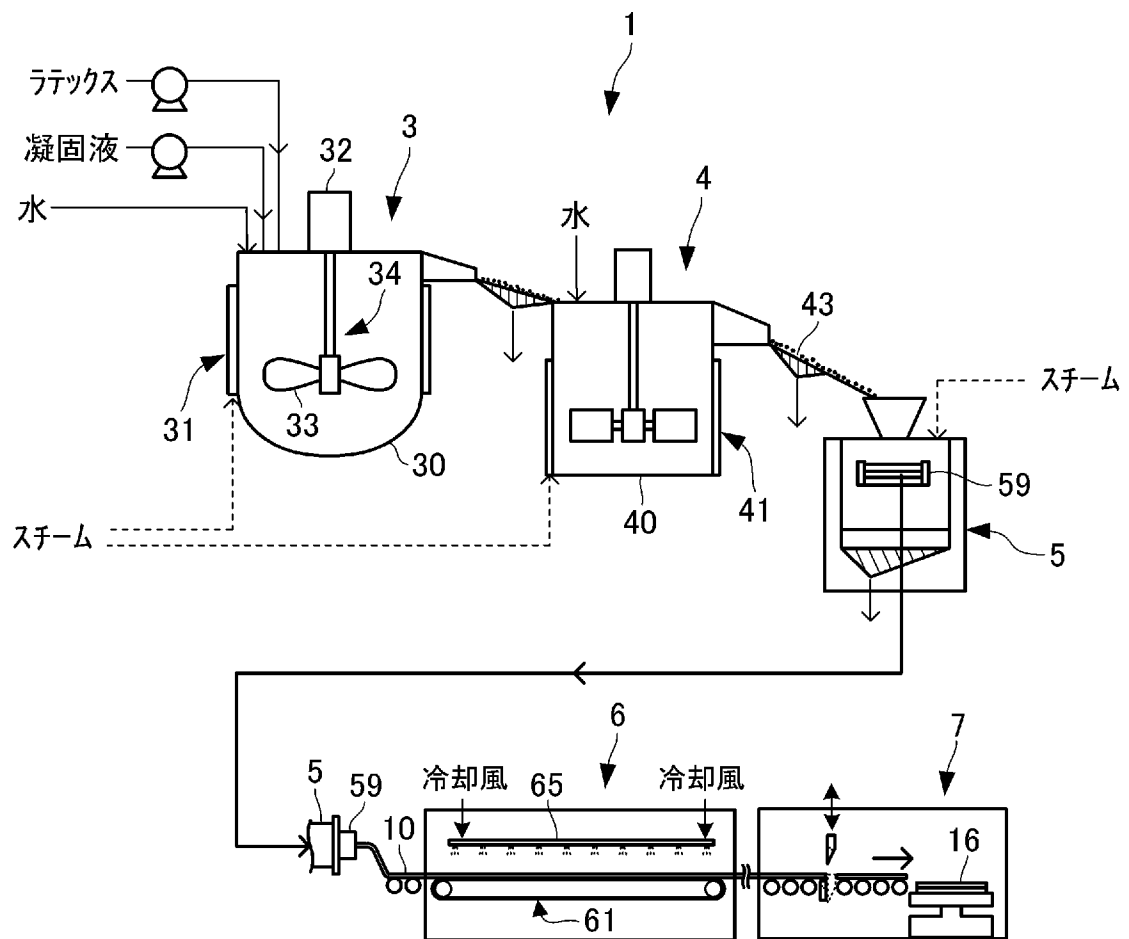
- [請求項10] 灰分量が、0.3重量%以下である請求項1～9のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。
- [請求項11] 灰分中のナトリウム、イオウ、カルシウム、マグネシウム及びリンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の含有量が、70重量%以上である請求項1～10のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。
- [請求項12] 含水量が、1重量%未満である請求項1～11のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。
- [請求項13] アクリルゴムベールのムーニー粘度（ML 1 + 4，100℃）が、10～150の範囲である請求項1～12のいずれか1項に記載のアクリルゴムベール。
- [請求項14] （メタ）アクリル酸エステルを主成分とする単量体成分を水と乳化剤とでエマルジョン化し重合触媒存在下に重合転化率が90重量%以上まで乳化重合した乳化重合液を得る乳化重合工程と、
得られた乳化重合液と凝固液を接触させて含水クラムを生成する凝固工程と、
生成した含水クラムを洗浄する洗浄工程と、
洗浄した含水クラムをスクリー型押出機を用いて含水量1重量%未満まで乾燥した乾燥ゴムを押し出す乾燥工程と、
押し出された乾燥ゴムをベール化するベール化工程と、を含むアクリルゴムベールの製造方法。
- [請求項15] アクリルゴムベールが、請求項1～13のいずれか1項に記載のアクリルゴムベールである請求項14に記載のアクリルゴムベールの製造方法。
- [請求項16] 含水クラムから水分を絞り出す脱水工程をさらに設けるものである請求項14又は15に記載のアクリルゴムベールの製造方法。
- [請求項17] 含水クラムの脱水を、含水量1～40重量%まで行うものである請

求項 16 に記載のアクリルゴムベールの製造方法。

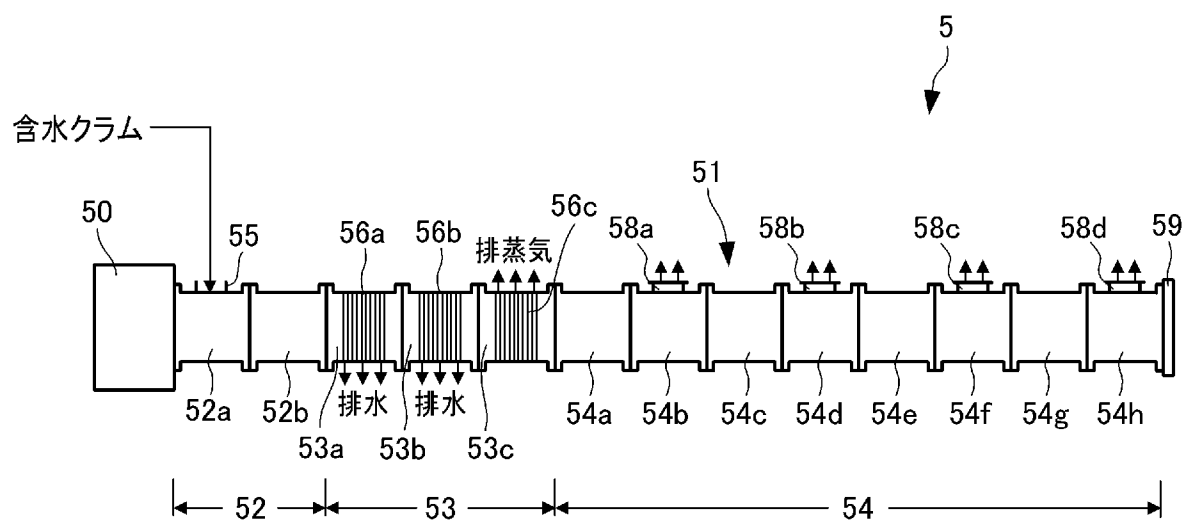
- [請求項18] 前記脱水工程及び前記乾燥工程を、脱水スリットを有する脱水バレルと減圧下の乾燥バレルと先端部にダイとを有するスクリー型押出機を用いて、前記脱水バレルで含水クラムを含水量 1 ～ 40 重量%まで脱水した後、前記乾燥バレルで含水量 1 重量%未満まで乾燥し、前記ダイから乾燥ゴムを押し出して行うものである請求項 16 又は 17 に記載のアクリルゴムベールの製造方法。
- [請求項19] スクリー型押出機に投入される含水クラムの温度が、40℃以上である請求項 14 ～ 18 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。
- [請求項20] スクリー型押出機の乾燥バレル部の温度が、100 ～ 250℃の範囲である請求項 14 ～ 19 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。
- [請求項21] スクリー型押出機の乾燥バレル部の減圧度が、1 ～ 50 kPa の範囲である請求項 14 ～ 20 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。
- [請求項22] スクリー型押出機のダイ部の樹脂圧が、0.1 ～ 10 MPa の範囲である請求項 14 ～ 21 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。
- [請求項23] スクリー型押出機の押出量 (Q) と回転数との比 (Q/N) が、1 ～ 20 の範囲である請求項 14 ～ 22 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。
- [請求項24] 乾燥ゴムが、シート状である請求項 14 ～ 23 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールの製造方法。
- [請求項25] 乾燥ゴムのベール化が、シート状乾燥ゴムを積層するものである請求項 24 に記載のアクリルゴムベールの製造方法。
- [請求項26] 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載のアクリルゴムベールに、充填剤及び架橋剤を混合してなるゴム混合物。

- [請求項27] 請求項1～13のいずれか1項に記載のアクリルゴムベールに、充填剤及び架橋剤を混合機で混合することを特徴とするゴム混合物の製造方法。
- [請求項28] 請求項1～13のいずれか1項に記載のアクリルゴムベールと充填剤を混合後に架橋剤を混合するゴム混合物の製造方法。
- [請求項29] 請求項26に記載のゴム混合物を架橋してなるゴム架橋物。

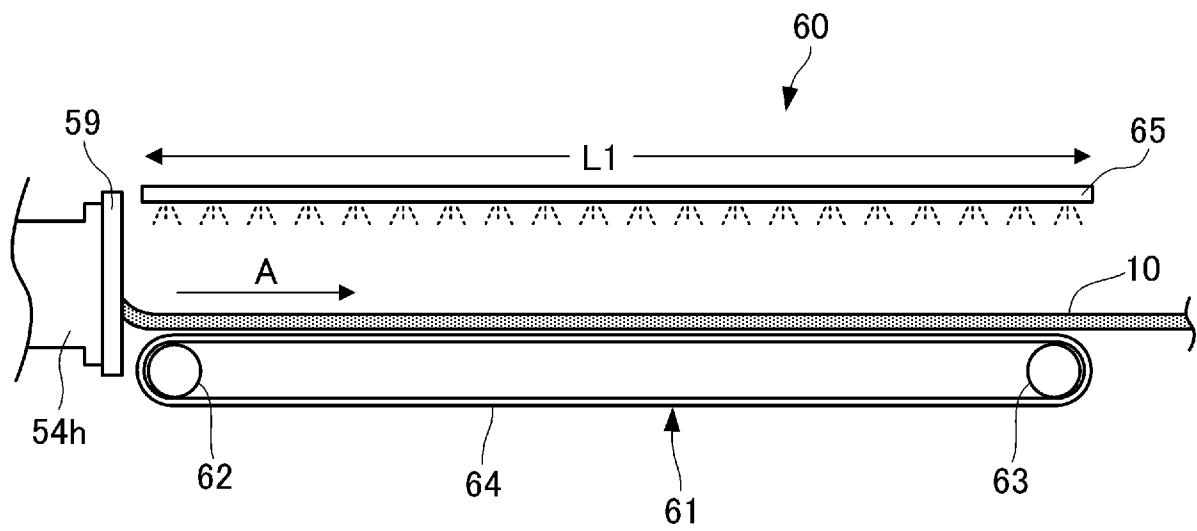
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/022316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B29B11/12 (2006.01) i, C08F6/22 (2006.01) i, C08F20/10 (2006.01) i, C08L33/08 (2006.01) i, B29C43/36 (2006.01) i

FI: C08F20/10, C08L33/08, C08F6/22, B29B11/12, B29C43/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B29B11/12, C08F6/22, C08F20/10, C08L33/08, B29C43/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-199743 A (ZEON CORPORATION) 27.07.1999 (1999-07-27), paragraphs [0045], [0054], comparative example 1	1-29
A	JP 2004-131654 A (ZEON CORPORATION) 30.04.2004 (2004-04-30), claims 1-8, paragraphs [0010]-[0019]	1-29
A	WO 2018/147142 A1 (ZEON CORPORATION) 16.08.2018 (2018-08-16), claims 1-10, paragraphs [0090]-[0112]	1-29

☐	Further documents are listed in the continuation of Box C.	☒	See patent family annex.
--------------------------	--	-------------------------------------	--------------------------

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17.08.2020	Date of mailing of the international search report 25.08.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/022316

JP 11-199743 A 27.07.1999 (Family: none)

JP 2004-131654 A 30.04.2004 (Family: none)

WO 2018/147142 A1 16.08.2018 EP 3581593 A1
claims 1-10, paragraphs [0113]-[0138]
CN 110291118 A
KR 10-2019-0112142 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B29B 11/12(2006.01)i; C08F 6/22(2006.01)i; C08F 20/10(2006.01)i; C08L 33/08(2006.01)i; B29C 43/36(2006.01)i FI: C08F20/10; C08L33/08; C08F6/22; B29B11/12; B29C43/36		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） B29B11/12; C08F6/22; C08F20/10; C08L33/08; B29C43/36 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-199743 A（日本ゼオン株式会社）27.07.1999（1999-07-27） [0045], [0054]比較例1	1-29
A	JP 2004-131654 A（日本ゼオン株式会社）30.04.2004（2004-04-30） 請求項1-8, [0010]-[0019]	1-29
A	WO 2018/147142 A1（日本ゼオン株式会社）16.08.2018（2018-08-16） 請求項1-10, [0090]-[0112]	1-29
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.08.2020		国際調査報告の発送日 25.08.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 中村 英司 4J 4772 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/022316

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	11-199743	A	27.07.1999	(ファミリーなし)	
JP	2004-131654	A	30.04.2004	(ファミリーなし)	
WO	2018/147142	A1	16.08.2018	EP 3581593 A1	
				請求項1-10, [0113]-[0138]	
				CN 110291118 A	
				KR 10-2019-0112142 A	